ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE
STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

UNTER MITWIRKUNG
VON

S. ARRHENIUS in Stockholm, E. BECKMANN in Großlichterfelde, G. BREDIG in Karlsruhe i. B.
R. COHEN in Utrecht, H. GOLDSCHMIDT in Kristiania, F. HABER in Dahlem,
A. HANTZSCH in Leipzig, A. HORSTMANN in Heidelberg, M. LE BLANC in Leipzig,
H. LE CHATELIER in Paris, O. LEHMANN in Karlsruhe, W. NERNST in Berlin,
A. A. NOYES in Pasadena, O. PETTERSSON in Stockholm, TH. W. RICHARDS in
Cambridge, R. SCHIFF in Pisa, T. E. THORPE in London, P. WALDEN in Rostock,
R. WEGSCHEIDER in Wien SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILHELM OSTWALD
GEH. REGIERUNGSRAT DER UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
CARL DRUCKER

CI. BAND, 1./2. HEFT

MIT 24 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG
AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.
1922

Ausgegeben am 20. April 1922

Inhalt.

Seite

Friedrich Dobler, Reaktionskinetische Studien über die Einwirkung von Ammoniak auf aromatische Aldehyde. (Mit 6 Figuren im Text) 1

Josef Holluta, Der Reaktionsmechanismus der Permanganatreduktion und seine physikalisch-chemischen Grundlagen. I. Die Reaktion Permanganat-Ameisensäure in schwach saurer Lösung. (Mit 1 Figur im Text) 34

W. Herz, Beziehungen der Molekularrefraktion zu anderen Eigenschaften 54

Anton Kailan, Über die Bildung und Hydrolyse von Laktonen. II 63

O. Faust, Binäre Flüssigkeitsgemische. (Mit 4 Figuren im Text) 94

H. Cassel, Über den Dampfdruck binärer Gemische 104

Alfred Schulze, Binäre Flüssigkeitsgemische. (Mit 3 Figuren im Text) 109

Oscar Collenberg und *Sven Bodforss*, Über die Reduktions- und Oxydationswirkungen von Wechselströmen. Eine Studie über die Reaktionskinetik in heterogenen Systemen. (Mit 9 Figuren im Text) 117

Alfons Klemenc und *Friedrich Pollak*, Über die Zersetzung der salpetrigen Säure. (Mit 1 Figur im Text) 150

Bücherschau.

Mitteilungen aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Eisenforschung zu Düsseldorf. Herausgegeben von Fritz Wüst. II. Band. 172

Walther Nernst, Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadroschen Regel und der Thermodynamik. 8.—10. Auflage 173

Samuel C. Lind, The Chemical effects of Alpha-Particles and Electrons. 174

James Walker, Einführung in die Physikalische Chemie. 3. Auflage. 175

J. Salpeter, Einführung in die höhere Mathematik für Naturforscher und Ärzte 175

W. Lehmann, Energie und Entropie 176

Hugo Stintzing, Abhandlungen über Atomleben aus den Jahren 1913—1916 176

Lichtelektrische Zellen

mit Quarzfenster zur Photometrie sichtbaren und ultravioletten Lichts nach H. Dember (Ann. d. Phys., 49, 599, 1916) mit und ohne Schutzvorvakuum

Einfaden-Elektrometer

nach Grebe-Bonn (Zeitschr. f. Phys. 1921)

Physikalische Spezial-Apparate, Induktoren, Unterbrecher

Fritz Kohl, Leipzig, Brüderstraße 55

Film-Diapositive (Abzüge auf durchsichtiger Gelatine-Folie für Projektionszwecke) liefern wir auf Wunsch zum Preise von 3 Mark für jedes Stück. Bestellungen sind jeweils schon bei Einsendung der Bildvorlagen zu erteilen. Verlag der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Von den in den Bänden 95 und 97 dieser Zeitschrift enthaltenen Beiträgen haben wir

Sonderabzüge

anfertigen lassen, die wir Interessenten einzeln käuflich abgeben. Bestellungen sind zu richten an die Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. in Leipzig, Markgrafenstraße 4.

Diesem Hefte liegt ein Prospekt der Firma R. Oldenbourg, Verlagsbuchhandlung in München bei.

Herz.
Harr.

Inhalt von Band 101.

Heft 1 und 2.

Ausgegeben am 20. April 1922.

Seite

Friedrich Dobler, Reaktionskinetische Studien über die Einwirkung von Ammoniak auf aromatische Aldehyde. Mit 6 Figuren im Text 1

Josef Holluta, Der Reaktionsmechanismus der Permanganatreduktion und seine physikalisch-chemischen Grundlagen. I. Die Reaktion Permanganat-Ameisensäure in schwach saurer Lösung. Mit 1 Figur im Text 34

W. Herz, Beziehungen der Molekularrefraktion zu anderen Eigenschaften 54

Anton Kailan, Über die Bildung und Hydrolyse von Laktonen. II 63

O. Faust, Binäre Flüssigkeitsgemische. Mit 4 Figuren im Text 94

H. Cassel, Über den Dampfdruck binärer Gemische 104

Alfred Schulze, Binäre Flüssigkeitsgemische. Mit 3 Figuren im Text 109

Oscar Collenberg und *Sven Bodforss*, Über die Reduktions- und Oxydationswirkungen von Wechselströmen. Eine Studie über die Reaktionskinetik in heterogenen Systemen. Mit 9 Figuren im Text 117

Alfons Klemenc und *Friedrich Pollak*, Über die Zersetzung der salpetrigen Säure. Mit 1 Figur im Text 150

Bücherschau.

Mittellungen aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Eisenforschung zu Düsseldorf. Herausgegeben von Fritz Wüst. II. Band 172

Walther Nernst, Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadroschen Regel und der Thermodynamik. 8.—10. Auflage 173

Samuel C. Lind, The Chemical effects of Alpha-Particles and Electrons 174

James Walker, Einführung in die Physikalische Chemie. 3. Auflage 175

J. Salpeter, Einführung in die höhere Mathematik für Naturforscher und Ärzte 175

W. Lehmann, Energie und Entropie 176

Hugo Stintzing, Abhandlungen über Atombau aus den Jahren 1913—1916 176

Heft 3 und 4.

Ausgegeben am 24. Mai 1922.

H. Freundlich und *R. Bartels*, Zur Kinetik von Reaktionen, bei denen Halogenatome aus der inneren Wirkungssphäre in die äussere treten 177

Robert Fricke, Energieumsätze bei der Koagulation von Kolloiden, insbesondere beim „thermokinetischen" Koagulationsmechanismus 185

Jarl A. Wasastjerna, Über den Bau der Atome und Moleküle im Licht der Dispersionstheorie 193

Emil Kohlweiler, Fraktionierte Diffusion von Joddampf. Mit 1 Figur im Text . . 218

H. Cassel, Über das Verhältnis der Dolezalekschen Lösungstheorie zu der von Planck 235

H. Carl, Prüfung der Kompressionsgleichung der Flüssigkeiten an den Daten von Amagat und Bridgman 238

Seite

W. Herz und *Paul Schuftan*, Physikalisch-chemische Untersuchungen an Tetralin und Dekalin 268
Gerhard C. Schmidt, Binäre Flüssigkeitsgemische 286
Richard Zsigmondy, Über einige Fundamentalbegriffe der Kolloidchemie. II. Elektrische Teilchenladung und der neue Begriff „Mizelle". Mit 1 Figur im Text 292
Übernahme von photometrischen Registrierungen durch das Physikalische Institut der Universität Hamburg. Mit 1 Figur im Text 323

Bücherschau.

Max Born, Der Aufbau der Materie 327
Ludwig Vanino, Handbuch der präparativen Chemie. Zweite Auflage 327
Paul Vageler, Die Schwimmaufbereitung der Erze 328
Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Lief. 37. 328
Emil Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Lief. 30 328
Carl Oppenheimer, Der Mensch als Kraftmaschine 330
Berthold Block, Die sieblose Schleuder zur Abscheidung von Sink- und Schwebestoffen . . . 332
G. Tammann, Lehrbuch der Metallographie. Zweite Auflage 333
Fritz Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen. Dritte Auflage 334
Heinrich Mache, Einführung in die Theorie der Wärme 335
A. Stavenhagen, Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie. Zweite Auflage 335
Edmund O. von Lippmann, Zeittafeln zur Geschichte der organischen Chemie 336
Paul Krais, Werkstoffe 336

Heft 5 und 6.

Ausgegeben am 30. Juni 1922.

G. v. Hevesy, Über die Auflockerung von Kristallgittern. Mit 1 Figur im Text . 337
Nikolai Schilow und *Lidie Lepin*, Adhäsionskräfte in Lösungen. III. Studien über die Verteilung von Stoffen zwischen zwei Lösungsmitteln. Mit 15 Figuren im Text 353
H. G. Grimm, Zur Frage des Baues der Ionen der seltenen Erden 408
H. G. Grimm, Periodisches System der Atomionen 410
Fritz Weigert, Über die Absorption und Dispersion der Strahlung 414
Fritz Paneth und *Walter Vorwerk*, Über eine Methode zur Bestimmung der Oberfläche adsorbierender Pulver. Mit 9 Figuren im Text 445
Fritz Paneth und *Walter Vorwerk*, Über die Dicke der adsorbierten Schicht bei der Adsorption von Farbstoffen an Kristallen. Mit 1 Figur im Text. 480
Josef Holluta und *Nikolaus Weiser*, Der Reaktionsmechanismus der Permanganatreduktion und seine physikalisch-chemischen Grundlagen. II. Die Reaktion Permanganat-Ameisensäure in neutraler Lösung 489
Julius Meyer und *Walter Friedrich*, Über Bariumschwefelsäure und Bariumselensäure. Mit 1 Figur im Text 498
C. N. Hinshelwood und *E. J. Bowen*, Über die Geschwindigkeit chemischer Umwandlungen fester Stoffe 504

Bücherschau.

H. Weyl, Raum, Zeit, Materie. 4. Aufl. 506

Berichtigung.

In Band **100**, S. 419 ist durch Schuld des Setzers in dem Beitrag „Reaktionen an metallischen Grenzflächen" von Otto Ruff auf Zeile 3, 5, 8 und 10 jeweils fälschlich Nitrit gedruckt worden, während es selbstverständlich Nitrid heissen muss.

Reaktionskinetische Studien über die Einwirkung von Ammoniak auf aromatische Aldehyde.

Von

Friedrich Dobler (Basel).

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 11. 21.)

Inhaltsangabe.

I. Einleitung. — II. Die analytische Untersuchungsmethode. — III. Versuchsanordnung und Herstellung der erforderlichen Lösungen. — IV. Reaktionskinetische Messungen. — V. Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Zusatz löslicher Substanzen. — VI. Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit. — VII. Einfluss der Konstitution auf die Reaktionsgeschwindigkeit. — VIII. Das Gleichgewicht. — IX. Zusammenfassung.

I. Einleitung.

Unter den zahlreichen Reaktionen, die die aromatischen Aldehyde zulassen, ist ihr Verhalten gegen Ammoniak von besonderem Interesse. Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Benzaldehyd entsteht das bekannte Hydrobenzamid nach der Formel:

$$3\,C_6H_5CHO + 2\,NH_3 = (C_6H_5CH)_3N_2 + 3\,H_2O.$$

Diesen Vorgang betrachtete man lange Zeit als einen charakteristischen Unterschied zwischen aromatischen und aliphatischen Aldehyden, da die letzteren mit Ammoniak Aldehydammoniake liefern, wozu in der aromatischen Reihe die Analogie fehlte. Durch Untersuchungen von Francis Francis[1]) wurde die Annahme widerlegt, dass die Bildung von Derivaten der allgemeinen Formel $(ArCH{:})_3N_2$ die aromatischen Aldehyde von den aliphatischen unterscheidet, die

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2216 (1909).

bei gleicher Behandlung mit Ammoniak α-Oxyamine oder Umwandlungsprodukte derselben liefern, indem es ihm gelang, bei tiefer Temperatur den unbeständigen Benzaldehydammoniak

$$C_6H_5 . CH(OH) . NH . CH(OH) . C_6H_5,$$

also α,α'-Dioxydibenzylamin zu isolieren, der sich aber rasch in Hydrobenzamid verwandelt. Die Reaktion verläuft demnach in zwei Stufen:

$$2\,C_6H_5CHO + NH_3 = (C_6H_5CHO)_2 . NH_3$$
$$2\,(C_6H_5CHO)_2NH_3 = (C_6H_5CH:)_3N_2 + C_6H_5CHO + 3\,H_2O.$$

Nach der erstangeführten Gleichung wäre die Reaktion von fünfter Ordnung, nach den beiden letzteren bi- oder trimolekular zu erwarten. Reaktionen von höherer Ordnung als der zweiten sind selten, von solchen vierter oder fünfter Ordnung kennen wir je nur eine[1]).

Auf Vorschlag von Herrn Prof. Dr. A. L. Bernoulli, dem ich auch hier meinen wärmsten Dank ausspreche, stellte ich mir zur Aufgabe, folgende Fragen zu prüfen:

1. Welche Ordnung hat obige Reaktion?
2. Welches ist der Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Bildung von Hydrobenzamid?
3. Welchen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben verschiedene Substituenten im Kern aromatischer Aldehyde?

Im Verlaufe der Untersuchungen fand ich:

1. Eine Methode zur Bestimmung von Ammoniak neben Hydrobenzamid.
2. Dass obige Reaktion zweiter Ordnung ist.
3. Dass wesentliche konstitutive Einflüsse vorhanden sind.
4. Dass die Hydramidbildung ein Gleichgewicht aufweist.

Zur präparativen Darstellung von Hydrobenzamid bestehen mehrere Angaben. Laurent[2]) stellte Hydrobenzamid durch Einwirkung von Ammoniak auf reines Bittermandelöl dar. Rochleder[3]) übergoss blausäurefreies Bittermandelöl mit wässerigem Ammoniak, reinigte die nach einigen Tagen ausgeschiedenen Kristalle mit Wasser und Äther und kristallisierte sie aus Alkohol um. Er beobachtete, dass Erwärmen des Gemenges die Bildung beschleunigte. Weitere Bildungsmöglich-

[1]) Nernst, Theoretische Chemie, 7. Aufl., S. 595 (1913); Journ. Chem. Soc. 1898, S. 410; Trans. Chem. Soc. **83**, 703 (1913).

[2]) Ann. d. Chemie **21**, 130 (1837).

[3]) Ann. d. Chemie **41**, 89 (1842).

keiten von Hydrobenzamid durch Einwirkung von Ammoniak auf Benzylidenacetat beobachtete Wicke[1]) und auf Benzylidenchlorid Engelhardt[2]).

II. Die analytische Untersuchungsmethode.

Zur Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrobenzamidbildung musste vor allem eine analytische Untersuchungsmethode ausgearbeitet werden, um in jedem Augenblick die Mengen der umgesetzten Reaktionskomponenten oder einer derselben bestimmen zu können. Die Lösung dieser Aufgabe stiess auf unerwartete Schwierigkeiten. In Kürze nenne ich im folgenden die von mir versuchten Wege.

Die ersten Versuche gingen darauf hinaus, den mit fortschreitender Reaktion abnehmenden Ammoniakgehalt des Reaktionsgemisches mit Salzsäure titrimetrisch zu bestimmen. Die Vorversuche, die mit Methylorange als Indikator durchgeführt wurden, waren wenig befriedigend. Der ungenau eingetretene Farbenumschlag verschwindet rasch und der Zusatz neuer Säure ist erforderlich, um für einige Zeit bestehenbleibende Rotfärbung zu erreichen. Versuche zeigten, dass auf diese Weise keine genauen und zuverlässigen Zahlen gewonnen werden können. Die Erklärung dazu liegt in dem Verhalten von 0·2 norm. Salzsäure auf Hydrobenzamid gelöst in wässerigem Alkohol. Hydrobenzamid wird nämlich unter diesen Bedingungen mit Salzsäure quantitativ titriert, wobei 1 Mol Hydrobenzamid 2 Mole Salzsäure erfordert. Wird daher in meinen Versuchsreihen titriert bis die Umschlagsfarbe bestehen bleibt, so kann keine Ammoniakabnahme festgestellt werden, da zur Bildung von 1 Mol Hydrobenzamid 2 Mole Ammoniak nötig sind. — Schwache Säuren können zur Titration von Ammoniak nicht verwendet werden; so fällt auch Essigsäure, die Hydrobenzamid nicht aufspaltet, ausser Betracht.

Ammoniak lässt sich mit Oxalsäure quantitativ titrieren, wenn Lackmoid oder Rosolsäure als Indikatoren verwendet werden. Versuchsergebnisse wiesen hingegen die Verwendung von Oxalsäure ab, da Hydrobenzamid von letzterer ebenfalls zersetzt wird.

Es schien mir notwendig, der Titration eine Trennung der Komponenten voranzuschicken, die allerdings wegen der Unbeständigkeit der Hydramide wenig Aussicht auf Erfolg zu haben schien. Muss doch an jede brauchbare Analysenmethode die Bedingung geknüpft

[1]) Ann. d. Chemie **102**, 368 (1857).
[2]) Ann. d. Chemie **110**, 78 (1859).

sein, dass die Reaktion in den entnommenen Proben sofort unterbrochen wird, und dass beim nachfolgenden Analysengang eine Verschiebung im Verhältnis der Reaktionskomponenten untereinander nicht mehr stattfinden darf. Zu diesem Zwecke wurde versucht, Ammoniak neben Hydrobenzamid mit Baryt- und Kalkwasser abzudestillieren. Kam festes Hydrobenzamid zur Verwendung, so wurde dieses zu 5% bei einer Fehlergrenze von $\pm 0.3\%$ aufgespalten. In Lösung oder feinster Verteilung hingegen wird Hydrobenzamid durch die Destillation nahezu quantitativ zersetzt. — Versuche zur gravimetrischen Bestimmung von Ammoniak oder Benzaldehyd blieben für den vorliegenden Fall erfolglos.

Titrimetrische Versuche mit verschiedenen Indikatoren.

Ich beabsichtigte, einen Indikator zu ermitteln, der wohl auf Ammoniak, nicht aber auf Hydramide reagiert. Es gibt ähnliches, wo solche Aufgaben auf diesem Wege gelöst werden konnten. So fand L. Storch[1]) beim Bestimmen von Ammoniak neben Pyridinbasen, dass mit Schwefelsäure und Benzopurpurin als Indikator die Gesamtbasenmenge, mit Lakmus aber, welches auf Pyridin nicht einwirkt, nur das Ammoniak titriert wird. Nach Lösekann[2]) reagiert Hexamethylentetramin mit Methylorange dreibasisch, während es sich nach Eschweiler[3]) gegenüber Lakmus und Phenolphtalein vierbasisch verhält.

Nach vielen erfolglosen Bemühungen fand ich schliesslich in Hämatoxylin einen solchen Indikator, mit dem ich Ammoniak neben Hydrobenzamid titrieren konnte, wozu 0·2 norm. Salzsäure verwendet wurde.

In einem Vorversuch, in dem Hydrobenzamid gebildet wurde, verbrauchten zur Titration zu gleicher Zeit entnommene Proben mit:

Methylorange	Hämatoxylin
14·4 ccm	14·1 ccm
11·2 „	10·0 „
9·5 „	8·0 „

Die einfachste Kontrolle, Ammoniaklösung von bekanntem Gehalt nach Zusätzen von Hydrobenzamidlösung zu titrieren, ist deshalb nicht

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **27**, 42 (1888).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 1565 (1889).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 1929 (1889).

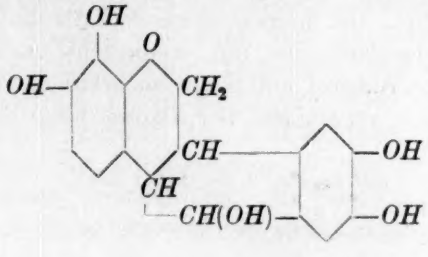
ganz sicher, weil Hydrobenzamid schon beim Auflösen in Alkohol zum Teil zerfällt in Benzaldehyd und Ammoniak, wodurch bei der Titration sowieso zu hohe Werte erhalten werden. Darüber belehren uns einige Zahlen.

Tabelle 1.

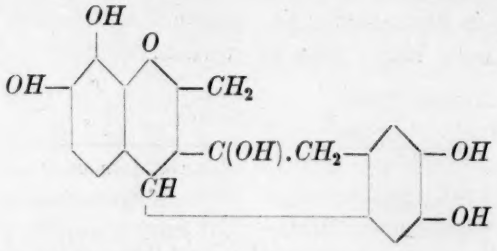
Normalität der Säure	Titration von Ammoniak ohne Hydrobenzamid	mit Hydrobenzamid 5 ccm mit 0·40 g	10 ccm in 100 ccm
1. 0·18	16·10	16·35	16·55
2. 0·18	14·65	15·25	15·75
3. 0·09	14·45	15·30	—

Bei 1. Hydrobenzamidlösung frisch, bei 2. Hydrobenzamidlösung 10 Stunden alt, ebenso bei 3.

Beim Eingiessen der Proben in Wasser entsteht durch das ausfallende Hydrobenzamid eine Trübung, die durch geringen Ätherzusatz behoben werden kann; wodurch auch das Titrieren erleichtert wird. In den meisten Fällen kann mit einiger Übung mit gleicher Genauigkeit auch ohne Ätherzusatz gearbeitet werden. 0·2 norm. Salzsäure gibt besseren Umschlag wie die 0·1 norm. Salzsäure. Es ist nicht ausgeschlossen, dass während der Titration zu einem geringen Teil auch Hydrobenzamid aufgespalten wird. Dem versuche ich nach Möglichkeit dadurch zu begegnen, dass ich während der Titration lokalen Säureüberschuss vermeide, indem ich die Säure unter fortwährendem, energischem Umschütteln rasch tropfenweise zufliessen lasse. Der Farbenumschlag des Indikators, der bei einer Wasserstoffionenkonzentration von $1 \cdot 10^{-5}$ von bräunlich mit Stich ins Rote in grüngelb erfolgt, ist leicht zu erkennen. Die grüngelbe Farbe weicht im Verlauf $^1/_2$—1 Minute wieder der bräunlichroten. Über die Theorie der Hämatoxylintitration will ich hier nichts aussagen, da für die Zusammensetzung des Hämatoxylins noch zwei Formeln in Frage stehen:



und



Abderhalden[1]) bietet eine Zusammenstellung der betreffenden Literatur. — Beim Einhalten der genannten Arbeitsbedingungen ist es möglich, mit dieser Methode gute Resultate zu erzielen, wie auch die späteren definitiven Versuche beweisen.

III. Versuchsanordnung und Herstellung der Lösungen.

Nachdem die analytische Grundlage ausgearbeitet war, konnte ich an die Wahl einer geeigneten Versuchsanordnung herantreten.

Um die störenden Einflüsse der Temperaturänderungen auf den Reaktionsgang auszuschalten, verwendete ich einen Ostwaldschen Thermostaten mit Toluolquecksilberregulator in ähnlicher Anordnung, wie er bei Fr. Bürki[2]) sowie bei G. Piazza[3]) in Gebrauch stand. Bei vorsichtigem Arbeiten erhielt ich die Temperatur bei einer Schwankung von $^1/_{50}°$ konstant; über Nacht war mit Schwankungen von $^1/_{20}°$ zu rechnen. Da gewöhnlich bei 20°, später auch bei 30, 40 und 50° gearbeitet wurde, konnte als Heizflüssigkeit Wasser verwendet werden.

Um für die Messungen geeignete Bindungen zu finden, insbesondere ein günstiges Konzentrationsgebiet, ging ich von den in der Einleitung erwähnten Angaben zur präparativen Darstellung aus. Dabei mussten eine Reihe von Punkten berücksichtigt werden. Vor allem mussten Benzaldehyd und Ammoniak in Lösung bleiben. Es wurden für jede Versuchsreihe zwei Lösungen hergestellt: eine Lösung von Benzaldehyd in 95% Alkohol und eine solche von Ammoniak in demselben Lösungsmittel. Der hierzu verwendete Alkohol wurde jedesmal über Kalk frisch destilliert, um ihn, wenigstens um sicher zu gehen, vollständig frei von Aldehyd und Säure zu erhalten. Dabei wurde nur die mittlere Fraktion verwendet. Der Alkohol hatte das spez. Gewicht

[1]) Das biochemische Handlexikon, 6. Bd., S. 142 (1911).
[2]) Diss., Basel (1918).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 183 (1919).

0·816, war also 95prozentig. Bei der Herstellung der alkoholischen Benzaldehydlösung musste die äusserst leichte Oxydierbarkeit des Benzaldehyds berücksichtigt werden; ferner musste es möglich sein, die Versuche mit denselben Konzentrationen zu wiederholen. Käuflicher Benzaldehyd wurde nach Wasserdampfdestillation der Destillation im Vakuum über Wasserstoff unterworfen. Versuchsergebnisse veranlassten mich, auf die Reinheit des Wasserstoffs grösste Vorsicht zu verwenden. Der Wasserstoff wurde deshalb aus reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure gewonnen und passierte nacheinander Waschflaschen und Rohre von Silbernitrat-, Permanganat- und Pyrogallollösung, ferner konzentrierte Natronlauge, Natronkalk, Chlorcalcium und ein Watte-

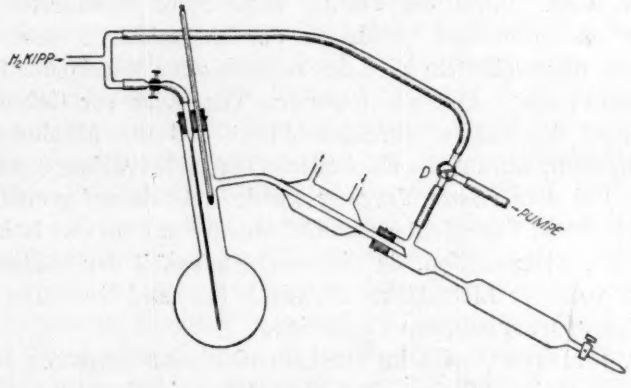


Fig. 1.
Destillationseinrichtung.

filter und gelangte, auf diese Weise gereinigt, in den Fraktionnierkolben, aus dem der Benzaldehyd bei 12 mm Druck konstant bei 66—67° in eine Vorlage von besonderer Form überdestilliert, wie dies Fig. 1 zeigt.

Die Vorlage fasste von dem gut eingeschliffenen Hahn an bis zu einer Marke, die in dem 4 mm weiten Rohr angebracht war, genau 25·36 ccm Benzaldehyd, die bei 15° 26·52 g Benzaldehyd entsprechen, womit ohne jede Wägung und ohne jedes Umfüllen direkt 250 ccm einer norm. Benzaldehydlösung hergestellt werden konnte. Vor Beginn der Destillation wurde die Apparatur auf etwa 15 mm evakuiert, darauf mit Wasserstoff aus dem Kippschen Apparat mittels der Kapillare und des Dreiweghahns *D* der Druck ausgeglichen, aufs Neue evakuiert, wodurch der Sauerstoffgehalt auf etwa den 2500. Teil fiel und damit gravimetrisch nicht mehr nachweisbar war.

Darauf konnte die Destillation beginnen. Ein eventueller Vorlauf wurde durch den Hahn *H* abgelassen. Um die Destillation zu unterbrechen, lässt man durch den Dreiweghahn Wasserstoff einfliessen bis der Unterdruck verschwunden ist. Nachdem sich das Destillat auf Zimmertemperatur abgekühlt hat, wird die Vorlage, ohne dass sie vom Destillierkolben entfernt wird, senkrecht gestellt, worauf durch Abfliessenlassen der Benzaldehyd auf die Marke in der verengten Stelle der Vorlage eingestellt wird. Im Ausflussrohr zurückbleibender Benzaldehyd wird mit Filtrierpapier entfernt. So vorbereitet, wird die Vorlage mit einem mit Wasserstoff gefüllten, 250 ccm fassenden Masskolben, verbunden; in diesen wird der Benzaldehyd unter Nachfliessen von Wasserstoff abgelassen, worauf die Vorlage vom Destillierkolben abgehoben wird. Durch die Vorlage wird frisch destillierter Alkohol mehrmals nachgeschüttet, wodurch der Benzaldehyd überschichtet wird. Ohne umzuschütteln wird der verschlossene Masskolben in einem Kasten aufbewahrt. Erst am folgenden Tag, kurz vor Gebrauch der Lösung, wird der Kolben durchgeschüttelt und mit Alkohol bis zur Marke aufgefüllt, worauf die alkoholische Benzaldehydlösung gebrauchsfertig ist. Bei dem ganzen Vorgang wurde stets darauf geachtet, dass nicht in direktem Tageslicht gearbeitet wurde, um die Oxydation nach Möglichkeit zurückzuhalten, da die Geschwindigkeit der letzteren ganz wesentlich von der Lichtstärke abhängt. So fand Schönbein[1]) im Dunkeln keine nachweisbare Oxydation.

W. P. Jorissen[2]) wies im Dunkeln eine sehr langsame Reaktion nach, die schon im diffusen Licht etwa 100 mal schneller verlief.

Das Entnehmen der alkoholischen Benzaldehydlösung erfolgte mit Pipette im diffusen Tageslicht.

Zu der oben erwähnten sorgfältigen Reinigung des Wasserstoffs wurde ich durch eine noch unerklärte Erscheinung gezwungen. Es kam nämlich in drei sorgfältig vorbereiteten Versuchsreihen vor, dass der Benzaldehyd in keine messbare Reaktion eintrat. Der dabei verwendete Benzaldehyd wurde im Vakuum über Wasserstoff destilliert, der aus Zinkblech und Schwefelsäure gewonnen wurde, und ohne besondere Reinigung zur Verwendung gelangte. Ich schloss daher zunächst auf Grund dieser Erfahrung, dass ganz reiner Benzaldehyd überhaupt nicht in Reaktion trete. Zu diesem Schlusse wurde ich umsomehr gedrängt, als ich durch Zugabe von Verunreinigungen wie

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **74**, 331 (1858).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 58 (1897).

Ammoniumchlorid eine sofort einsetzende Reaktion auslösen konnte. Als ich zur Verwendung von ganz reinem Wasserstoff schritt, um meine Ergebnisse zu erhärten, zeigte es sich, dass der so gewonnene Benzaldehyd ganz normal mit Ammoniak Hydrobenzamidbildung einging. Da sich dieses Ergebnis immer wieder gut reproduzieren liess, so wurde ich gezwungen, letztern Vorgang als den normalen anzusehen und meine erstgefasste Annahme fallen zu lassen. Den reaktionsunfähigen Benzaldehyd musste ich jetzt vielmehr als verunreinigt ansehen, ohne die Ursache dieser Verunreinigung, die besser als „Vergiftung" bezeichnet wird, zu kennen. In Versuchen, wo ich die „Vergiftung" absichtlich bewirken wollte, gelang diese nicht. Eine ganz ähnliche Beobachtung machte E. Stern[1]) bei einer Untersuchung über die chemische Kinetik der Benzoinsynthese.

Die Konzentration der alkoholischen Ammoniaklösung, die jeweilen titrimetrisch kontrolliert wurde, war so bemessen, dass bei Anwendung gleicher Volumina der beiden Lösungen, diese der Reaktionsgleichung entsprechend, in äquimolekularem Verhältnis standen. Die Lösungen wurden im Thermostaten auf die betreffende Temperatur vorgewärmt. — Um den Einfluss der zu den Messungen verwendeten Glaskolben auf die Reaktionsgeschwindigkeit auszuschalten oder wenigstens gleichzuhalten, wurden alle Messungen nur in drei verschiedenen Kolben ausgeführt; diese wurden vor jedem Versuch, um unkontrollierbare katalytische Einflüsse durch das Lösungsmittel auszuschliessen, nur der Wasserdampfreinigung unterworfen. — Als Nullpunkt der Reaktion notierte ich den Zeitpunkt, wo ich nach Abpipettieren durch Umschütteln beide Lösungen innig mischte. Als Unterbrechungspunkt für die Reaktion wurde der Augenblick gewählt, in welchem die Proben zur Hälfte aus der Pipette geflossen waren; darauf beziehen sich alle Zeitangaben.

IV. Reaktionskinetische Messungen.

Um dem Vorgang der Hydrobenzamidbildung quantitativ zu entsprechen, müssen 5 Moleküle aufeinander einwirken, wie folgende Gleichung besagt:

$$3\,C_6H_5CHO + 2\,NH_3 = (C_6H_5CH)_3N_2 + 3\,H_2O.$$

Würde der Vorgang ohne Zwischenreaktionen verlaufen, so müsste sich die Ordnung der Reaktion als fünffach molekular erweisen. Wie nun die Erfahrung lehrt, ist im allgemeinen der Reaktionsmechanismus

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **50**, 520 (1905).

ein einfacher und die Ordnung der Reaktionen meistens mono-, bi-, seltener trimolekular, was dadurch zu erklären ist, dass solche komplizierte Vorgänge nacheinander stufenweise verlaufen. Für die vorliegende Reaktion ist die stufenweise Bildung durch die Untersuchungen von Francis Francis[1]) sehr wahrscheinlich gemacht, wenn nicht gar bewiesen; darnach bildet sich, wie schon in der Einleitung ausgeführt wurde, zuerst ein Aldehydammoniak und daraus das entsprechende Hydramid. Die Geschwindigkeitsmessung kommt voraussichtlich, da beide Reaktionen nebeneinander verlaufen, auf eine Bestimmung der mittleren Geschwindigkeit beider Reaktionen hinaus oder, verläuft eine Reaktion viel schneller als die andere, so wird die Messung in der Hauptsache die Geschwindigkeit und den Typus der langsameren Reaktion ergeben. Die Bildungsgleichung des Aldehydammoniaks lässt eine trimolekulare,

$$2\,C_6H_5CHO + NH_3 = C_6H_5CH\,.\,(OH)\,.\,NH\,.\,(OH)CH\,.\,C_6H_5;$$

diejenige der Hydramidbildung aus Aldehydammoniak

$$2\,C_6H_5CH\,.\,(OH)\,.\,NH\,.\,(OH)CH\,.\,C_6H_5 = (C_6H_5CH{:})_3N_2 + C_6H_5CHO + 3\,H_2O$$

eine bimolekulare Reaktionsordnung erwarten.

Bildung des Hydrobenzamids.

Es wird auf die Wiedergabe von Versuchen verzichtet, die wegen irgendwelcher Störung nur wenige Messungen erlaubten und eine nur unvollständige Reaktionskurve ergeben haben. Störungen und Unregelmässigkeiten traten bei den Vorversuchen häufig ein, die aus diesem Grunde in grosser Zahl durchgeführt werden mussten, bis es mir gelang, bei der Versuchsanordnung und Herstellung der Lösungen in der oben beschriebenen Weise vorzugehen, wodurch reproduzierbare Verhältnisse gewonnen wurden.

In den nachfolgenden Tabellen bedeutet t die Zeit ausgedrückt in Minuten. Die Anfangskonzentration a wurde durch Titration zur Zeit Null bestimmt und in ccm der verbrauchten 0·1865-norm. Salzsäure ausgedrückt; in demselben Masse sind angegeben mit $(a - x)$ die unverbrauchte Ammoniak- bzw. Benzaldehydmenge und mit x der umgesetzte Ammoniak bzw. Benzaldehyd. k ist berechnet auf 1 Mol im Liter, der Formelausdruck daher multipliziert mit $\frac{1000 \cdot 5}{0{\cdot}9325}$.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2216 (1909).

Die erste Frage, deren Lösung experimentell versucht wurde, war die nach der kinetischen Ordnung der Reaktion. Darüber können nach van't Hoff Versuche mit verschiedenen Anfangskonzentrationen entscheiden. Für eine n-molekulare Reaktion gilt die Beziehung, dass die zum Umsatz eines bestimmten Teiles der Anfangskonzentration erforderliche Zeit der $(n-1)$-ten Potenz der Anfangskonzentration umgekehrt proportional ist. Erweist sich somit in Versuchen mit verschiedenen Anfangskonzentrationen das Produkt $a \cdot t$ für gleichprozentigen Umsatz als konstant, so haben wir darin ein sicheres Kriterium für die zweite Reaktionsordnung.

Folgende Zusammenstellung ist in diesem Sinne durchgeführt, wobei die Ergebnisse von Versuch (2) und (3) zugrunde gelegt sind. Die Zeiten für 10-, 15- und 20-prozentigen Umsatz sind graphisch ermittelt.

a	t für Umsatz von			bimolekular: $a \cdot t$			trimolekular: $a^2 \cdot t$		
	10%	15%	20%	10%	15%	20%	10%	15%	20%
16·10	160	252	356	**2576**	**4057**	**5732**	4147	6532	9228
10·90	244	373	528	**2660**	**4066**	**5755**	2899	4432	6273

Damit ist bewiesen, da das Produkt $a \cdot t$ von der Anfangskonzentration unabhängig ist, dass die Reaktion von der zweiten Ordnung ist. Bei gleichen molaren Anfangskonzentrationen für beide Komponenten gilt somit die Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2.$$

Hieraus folgt durch Integration:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}.$$

Nach diesem Ausdruck sind folgende Versuche berechnet worden.

Versuch 1. $a = 16{\cdot}10$ ccm. $\vartheta = 20{\cdot}0°$.

t	$a-x$	x	x%	$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$
32	16·02	0·08	0·5	0·013
263	13·60	2·50	15·5	0·233
274	13·50	2·60	16·2	0·234
354	12·90	3·20	19·9	0·233
672	10·98	5·12	31·8	0·231
1840	8·30	7·80	48·5	0·170

Mittel: $k = 0{\cdot}233$

Versuch 2. $a = 16{\cdot}10$ ccm. $\vartheta = 20°$.

t	$a-x$	x	$x\%$	$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$
125	14·80	1·30	8·1	0·234
262	13·60	2·50	15·5	0·234
315	13·13	2·97	22·6	0·239
380	12·70	3·40	21·1	0·235
417	12·45	3·65	22·7	0·234
547	11·67	4·43	27·5	0·231
830	10·33	5·77	35·8	0·224
1380	9·60	6·60	40·4	0·163

Mittel: $k = 0{\cdot}234$

Versuch 3. $a = 10{\cdot}90$ ccm. $\vartheta = 20°$.

Mittel: $k = 0{\cdot}231$.

Das arithmetische Mittel aus diesen drei Werten beträgt

$$k_{20} = 0{\cdot}233,$$

welchen Wert ich als definitiv betrachte.

Anfänglich ist die Reaktion stark verzögert und erreicht erst die normale Geschwindigkeit nach etwa 100 Minuten; darauf wird k völlig konstant, um nach ungefähr 800 Minuten einen fallenden Gang anzunehmen. Aus diesem Grunde sind zur Bestimmung des Mittels nur die Werte innerhalb dieser Zeitperiode berechnet worden.

Wie weiter aus den Versuchen zu erkennen ist, tritt eine Gegenwirkung auf, da die Reaktion einem Gleichgewicht zustrebt, das bei 20° für $x = 48\%$ erreicht sein dürfte. Das Abfallen von k in der Nähe des Gleichgewichts hat daher seine Ursache in der entgegenwirkenden Reaktion. Solange wir aber vom Gleichgewicht hinreichend entfernt sind, zeigt k befriedigende Konstanz, und somit können wir in der Berechnung die Gegenwirkung vernachlässigen. Nach der bimolekularen Ordnung zu schliessen, wird in den Versuchen nicht die Bildung der ersten Stufe, des Benzaldehydammoniaks, sondern die sogleich eintretende, langsamer verlaufende Umwandlung desselben in Hydrobenzamid gemessen. Die Anfangskonzentration der wirklich gemessenen Reaktion ist demnach nicht bestimmt, weshalb die Berücksichtigung der Gegenreaktion in der Berechnung nicht durchgeführt werden kann.

Würde die zweite Stufe der Reaktiou nicht sogleich beginnen, so müsste sich die Reaktion anfänglich als trimolekular erweisen. Letzteres ist nicht der Fall, wie aus Versuch 4 hervorgeht, der den ersten Teil der Reaktion genauer bestimmt. In diesem Versuch ergeben sich

die Werte, berechnet sowohl auf bimolekular als auch auf trimolekular, nicht genügend konstant.

Versuch 4. $a = 16{\cdot}10$ ccm. $\vartheta = 20°$.

t	$a-x$	x	$k=\frac{1}{t}\cdot\frac{x}{a(a-x)}$	$k=\frac{1}{t}\cdot\frac{x(2a-x)}{2a(a-x)^2}$
23	16·02	0·08	0·057	0·242
34	15·94	0·16	0·098	0·328
53	15·78	0·36	0·151	0·509
80	15·40	0·70	0·189	0·644
110	14·95	1·15	0·233	0·805

V. Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Zusatz löslicher Substanzen.

Schon Ostwald[1]), Arrhenius[2]) u. a. haben zu wiederholten Malen den Einfluss, speziell von Neutralsalzen, auf die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen untersucht. Zu Untersuchungen nach dieser Richtung hin wurde ich durch das Ergebnis des folgenden Versuches gedrängt; dieser zeigte nämlich, dass das Alter der Benzaldehydlösung auf die Reaktionsgeschwindigkeit einen deutlichen Einfluss ausübt. Versuch 5 wurde vorgenommen mit einer 10 Tage alten Lösung, die in Masskolben im Kasten aufbewahrt wurde.

Versuch 5. $a = 16{\cdot}10$ ccm. $\vartheta = 20°$.

Mittel: $k = 0{\cdot}257$.

Alte Lösungen ergeben also eine erhöhte spez. Reaktionsgeschwindigkeit. Diese kann ihre Ursache nur darin haben, dass sich die Benzaldehydlösung chemisch verändert hat, was in der leichten Oxydierbarkeit des Benzaldehyds gesucht werden darf. Dabei ist zunächst noch unentschieden, ob die als Endprodukt der Benzaldehydoxydation auftretende Benzoesäure oder ein anderes Oxydationsprodukt des Benzaldyds[3]) reaktionsbeschleunigend wirkt. Eine rasche Klärung dieser Frage ergibt sich aus einem Versuch, der mit einem Zusatz von Benzoesäure vorgenommen wurde.

Durch den geringen Zusatz von Benzoesäure — die Lösung ist in bezug auf letztere 0·01 normal — wurde die spez. Reaktionsgeschwin-

[1]) Journ. f. prakt. Chemie [N. F.] **23**, 209 (1881).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 110 (1887).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 811 (1913); Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 858, 1569, 2485 (1900); Ann. d. Chemie **298**, 292 (1897).

digkeit mehr als verdoppelt; die Konstanten fallen leicht. Auch bei den alten Lösungen dürfte demnach ein Gehalt an Benzoesäure die Ursache der Reaktionsbeschleunigung sein.

Versuch 6. $a = 15{\cdot}70$ ccm. $\vartheta = 20°$.

100 ccm Lösung + 2 ccm 0·5-norm. Benzoesäurelösung.

t	$a-x$	x	$x\%$	$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$
47	14·45	1·25	8·0	0·629
95	13·40	2·30	14·6	0·617
273	10·75	4·95	31·5	0·576
305	10·40	5·25	33·4	0·562
331	10·32	5·38	34·3	0·538
408	9·70	6·00	38·2	0·518

Mittel: $k = 0{\cdot}584$

Die Wirkung der Benzoesäure liegt, wie später ausgeführt wird, in einer Dissoziationsverschiebung der einen Komponente. Die Veränderung der spez. Reaktionsgeschwindigkeit hängt nicht von der Benzoesäure als solche, sondern nur von deren Säurecharakter ab. Daraus folgt, dass auch andere Stoffe, welche die Dissoziation des Ammoniaks beeinflussen, die Geschwindigkeit verändern müssen. Die nächsten Versuche geben darüber weiteres Material. So wurde die Reaktion gemessen bei Zusatz von 2, 3, 4 ccm 2-norm. Ammoniumchloridlösung zugegeben zu 100 ccm Reaktionsflüssigkeit.

Die Versuche zeigen, dass eine kleine Ammoniumchloridmenge die Hydrobenzamidbildung wesentlich beschleunigt, und zwar derart, dass für Versuch 7 ein 5mal, in Versuch 9 ein 10mal grösserer Wert für k erwächst, wenn wir in jedem Fall die Anfangswerte betrachten im Vergleich zu $k = 0{\cdot}233$.

Versuch 7. $a = 15{\cdot}70$ ccm. $\vartheta = 20°$.

100 ccm Lösung + 2 ccm 2-norm. NH_4Cl-Lösung.

t	$a-x$	x	$x\%$	$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$
19	14·80	0·90	5·7	1·093
37	14·10	1·60	10·2	1·047
55	13·30	2·40	14·9	1·121
162	10·45	5·25	33·4	1·059
258	9·10	6·60	42·0	0·960
331	8·45	7·25	46·2	0·885
440	8·05	7·65	48·7	0·738

Versuch 8. $a = 15{\cdot}50$ ccm. $\vartheta = 20°$.
100 ccm Lösung + 3 ccm 2-norm. NH_4Cl-Lösung.

t	$a-x$	x	$x\%$	$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$
18	14·50	1·00	6·5	1·325
65	12·20	3·30	21·3	1·440
93	11·35	4·15	26·8	1·360
118	10·80	4·70	30·3	1·276
265	8·95	6·55	42·3	0·955
306	8·72	6·78	43·7	0·879
386	8·50	7·00	45·2	0·738
459	8·45	7·05	45·5	0·629
500	8·40	7·10	45·8	0·585

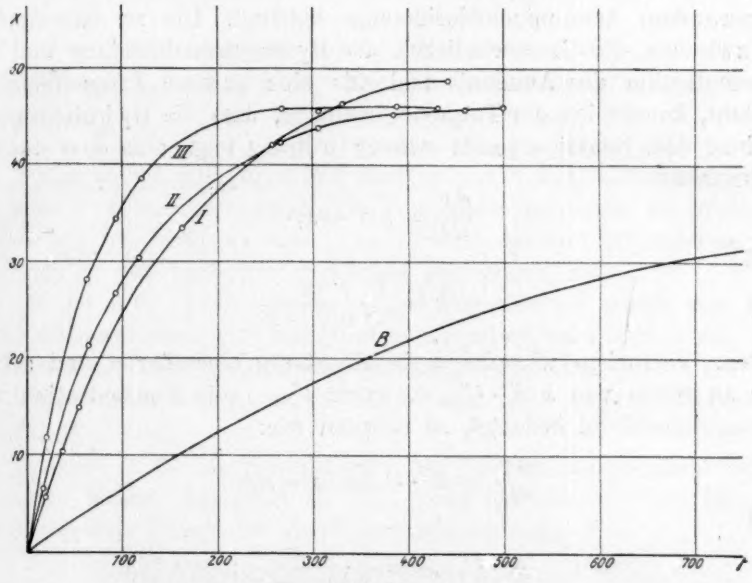


Fig. 2.
Hydrobenzamidbildung mit Ammoniumchloridzusatz bei 20° C.
Kurve B: Benzaldehyd (Versuch 1 u. 2); Kurve I—III: Versuch 7—9.

Die Konstante k weist fallenden Gang auf, was übrigens schon beim Versuch mit Benzoesäurezusatz auftrat, und im letzten Versuch am grössten wurde.

Fig. 2 gibt eine graphische Darstellung der Versuche 7—9. Daraus erkennt man mit grosser Deutlichkeit, dass für die Hydrobenzamidbildung ein echtes Gleichgewicht existiert. Die Betrachtung der drei

Versuch 9. $a = 15{\cdot}30$ ccm. $\vartheta = 20°$.
100 ccm Lösung + 4 ccm 2-norm. NH_4Cl-Lösung.

t	$a-x$	x	$x\%$	$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$
20	13·50	1·80	11·8	2·336
66	11·00	4·30	28·1	2·076
94	10·05	5·25	34·3	1·948
120	9·40	5·90	38·6	1·833
267	8·28	7·02	45·9	1·113
307	8·35	6·95	45·4	0·950
388	8·25	7·05	46·1	0·772
430	8·30	7·00	45·8	0·687

letzten Versuche zeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von der angewandten Ammoniumchloridmenge abhängt. Um zu entscheiden, ob zwischen der Geschwindigkeit der Hydrobenzamidbildung und der Konzentration des Ammoniumchlorids eine gewisse Proportionalität besteht, konnte ich die Tatsache benutzen, dass die Hydrobenzamidbildung dem Reaktionsgesetz zweiter Ordnung folgt, also dass die Beziehungen

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$$

und

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$$

gelten. Versuchen wir eine neue Konstante einzuführen und setzen wir an Stelle von k $K' \cdot C_{NH_4Cl}$, worin C_{NH_4Cl} die Konzentration von Ammoniumchlorid bedeutet, so erhalten wir:

$$\frac{dx}{dt} = K' \cdot C_{NH_4Cl}(a-x)^2$$

und

$$K' \cdot C_{NH_4Cl} = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)};$$

dabei ist also:

$$K' = \frac{k}{C_{NH_4Cl}}.$$

Der Anwendung dieses Proportionalitätsgesetzes kann natürlich entgegengehalten werden, dass die Konstanten je einer Versuchsreihe in Wirklichkeit fallen. Diese fallende Tendenz ist in den Versuchen nicht stark verschieden und beeinträchtigt die Vergleichbarkeit nicht wesentlich, besonders da ich für die Berechnung nur die vier ersten Werte jeder Versuchsreihe berücksichtigt habe. Die berechneten

K'-Werte, von denen nachstehend die Mittel gegeben sind, zeigen die annähernde Richtigkeit dieses Proportionalitätsgesetzes. So erhielt ich in:

	Versuch 7	Versuch 8	Versuch 9
für $K' =$	0·540	0·448	0·509

Der Einfluss eines andern Ammoniumsalzes, von Ammoniumsulfat, wurde in Versuch 13 untersucht.

Das in wässeriger Lösung zugesetzte Ammoniumsulfat fällt sofort zum grössten Teil wieder aus. Durch Zusatz von Ammoniumsulfat wird die spez. Reaktionsgeschwindigkeit nicht verändert. Der Mittelwert von k mit 0·233 deckt sich genau mit dem für dieselbe Reaktion ohne Zusatz von Substanzen erhaltenen Wert ($k = 0{\cdot}233$).

Versuch 13. $a = 15{\cdot}70$ ccm. $\vartheta = 20°$.

100 ccm Lösung + 2 ccm 2-norm. Ammoniumsulfatlösung.

Mittel: $k = 0{\cdot}233$.

Versuche ich hier, die durch Zusätze aufgetretenen Veränderungen der spez. Reaktionsgeschwindigkeit von einem gemeinsamen Gesichtspunkte aus zu bewerten und eine Theorie darüber aufzustellen, die ich dann in zwei späteren Versuchen bekräftigen will.

Es sei hier daran erinnert, dass Benzaldehyd weder von Ammoniumchlorid noch von Benzoesäure chemisch verändert wird. Die Erscheinungen als katalytische Wirkungen hinzustellen, wäre ein nichtssagender Ausweg, besonders da eine sehr einfache Erklärung auf der Hand liegt.

Ammoniak ist in der alkoholischen Lösung, wenn auch nur in geringem Masse, dissoziiert in $NH_4^{\cdot}$- und OH'-Ionen. Das Massenwirkungsgesetz liefert die Gleichgewichtsbedingung;

$$\text{Konz. } NH_4^{\cdot} \times \text{Konz. } OH' = K \times \text{Konz. } NH_4OH.$$

Erhöhe ich auf der linken Seite die Konzentration der $NH_4^{\cdot}$-Ionen, so muss um den gleichen Betrag die Konzentration der OH'-Ionen vermindert werden, damit das Gleichgewicht nicht gestört wird. Dieses geschieht z. B. durch Zusatz eines stark dissoziierten Salzes wie Ammoniumchlorid. Der basische Charakter von Ammoniak wird dadurch bedeutend herabgesetzt. — Die gleiche Veränderung wird auch durch Zusatz von Benzoesäure herbeigeführt. Hier werden die OH'-Ionen durch teilweise Neutralisation verringert, dadurch die Konzentration der $NH_4^{\cdot}$-Ionen vergrössert. Ganz allgemein lässt sich der Schluss

gewinnen, dass Vermindern der OH'-Ionenkonzentration die spez. Reaktionsgeschwindigkeit bei der Hydrobenzamidbildung erhöht und umgekehrt. Dieser Schluss wird in zwei weitern Versuchen aufs neue bestätigt, in denen die Konzentration der OH'-Ionen vergrössert wurde, wodurch der Wert für die Reaktionsgeschwindigkeit fiel.

Versuch 14. $a = 10{\cdot}90$ ccm. $\vartheta = 20°$.

25 ccm Benzaldehydlösung + 25 ccm Ammoniaklösung + 25 ccm Wasser.

Mittel: $k = 0{\cdot}141$.

Durch Zusatz von Wasser wurde die Dissoziation von Ammoniumhydroxyd befördert und dadurch der relative Gehalt an OH'-Ionen vergrössert, was tatsächlich eine Erniedrigung des k-Wertes bewirkte. Dies wird noch viel deutlicher in Versuch 15, wo der Lösung direkt OH'-Ionen in Form von norm. Natronlauge zugesetzt wurden.

Versuch 15. $a = 16{\cdot}90$ ccm. $\vartheta = 20°$.

100 ccm Lösung + 2 ccm-norm.-$NaOH$.

Mittel: $k = 0{\cdot}028$.

Eine starke Erhöhung der OH'-Ionenkonzentration führt hier übrigens noch zu einer andern bekannten Reaktion:

$$2\,C_6H_5CHO + NaOH = C_6H_5COONa + C_6H_5CH_2OH$$ [1])

die von C. Pomeranz[2]) gemessen wurde und sich als Reaktion dritter Ordnung erwiesen hat.

VI. Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Um den Einfluss der Temperatur auf die Bildung von Hydrobenzamid zu ermitteln, wurde die Reaktion noch bei 30° und 40° gemessen. Es trat wie bei den meisten Reaktionen mit steigender Temperatur eine starke Erhöhung der spez. Reaktionsgeschwindigkeit ein; hingegen wurde mit zunehmender Temperatur das Gleichgewicht bedeutend zu Ungunsten des Hydrobenzamids verschoben.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1420 (1908).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 253 (1901).

Versuch 16. $a = 16{\cdot}10$ ccm. $\vartheta = 30°$.

t	$a-x$	x	$x\%$	$k=\frac{1}{t}\cdot\frac{x}{a(a-x)}$
130	13·85	2·25	14·0	0·416
257	12·30	3·80	23·6	0·400
317	11·80	4·30	26·7	0·383
440	11·10	5·00	31·0	0·341
517	10·60	5·50	34·2	0·334
630	10·20	5·90	36·7	0·306
890	9·50	6·60	41·0	0·260

Um diese experimentellen Daten zu kontrollieren, wurde der Versuch wiederholt. Die dazu verwendete Benzaldehydlösung war zwei Tage alt, was schon deutlich in Erscheinung trat, indem k höher ausfiel.

Versuch 17. $a = 16{\cdot}10$ ccm. $\vartheta = 30°$.

t	$a-x$	x	$x\%$	$k=\frac{1}{t}\cdot\frac{x}{a(a-x)}$
49	15·05	1·05	6·5	0·474
67	14·70	1·40	8·7	0·484
204	12·58	3·52	21·9	0·457
244	12·15	3·95	24·5	0·444
294	11·72	4·38	27·2	0·423
360	11·28	4·82	29·9	0·395
396	11·05	5·05	31·4	0·384
1465	9·05	7·05	43·8	0·177
1680	9·03	7·07	43·9	0·155
1700	9·05	7·05	43·8	—

Wir haben schon früher bei der Diskussion der Konstanten von Versuch 5 gesehen, dass das Alter der Benzaldehydlösung, wenn bereits eine Oxydation zu Benzoesäure stattgefunden hat, die spez. Reaktionsgeschwindigkeit deutlich erhöht. Damit in Übereinstimmung stehen auch die höheren k in vorstehendem Versuch gegenüber den Werten von Versuch 16.

Versuch 16 mit einer frisch hergestellten Lösung nachgeprüft, ergab folgende Werte.

Versuch 18. $a = 16{\cdot}10$ ccm. $\vartheta = 30°$.

t	$a-x$	x	$x\%$	$k=\frac{1}{t}\cdot\frac{x}{a(a-x)}$
250	12·40	3·70	23·0	0·398
398	11·25	4·85	30·1	0·361
820	9·70	6·40	39·8	0·268
890	9·50	6·60	41·0	0·260

Ein Vergleich der Resultate von Versuch 16 und 18, wie er in Fig. 3, Kurve I, graphisch durchgeführt wurde, worin die Werte aus Versuch 16 mit ⊙, diejenigen aus Versuch 18 mit ⊡ bezeichnet sind, ergibt gute Übereinstimmung beider Versuchsreihen. Kurve II derselben Figur stellt Versuch 19 dar. Auffallend ist die stark fallende Tendenz des k, die in der Nähe des Gleichgewichts besonders gross ist.

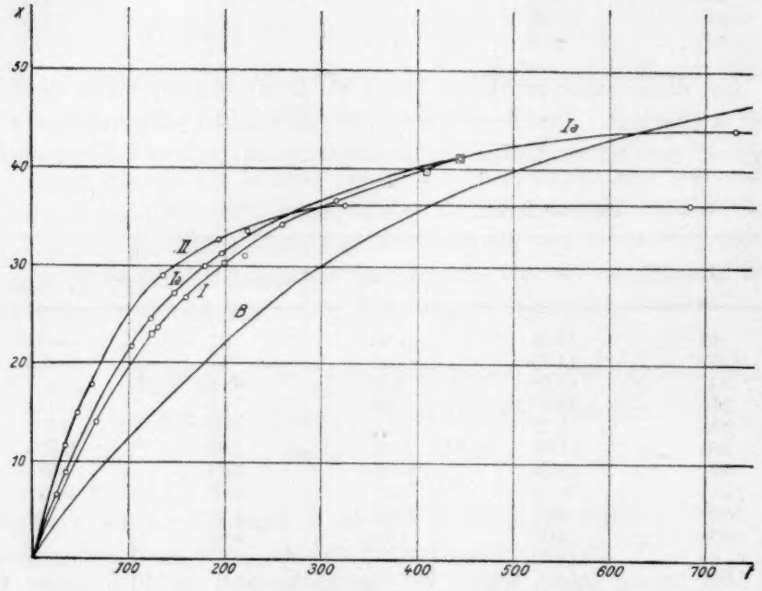


Fig. 3.
Einfluss der Temperatur auf die Hydrobenzamidbildung.
Erklärung siehe oben.

Versuch 19. $a = 16{\cdot}10$ ccm. $\vartheta = 40°$.

t	$a-x$	x	$x\%$	$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$
67	14·25	1·85	11·5	0·645
93	13·70	2·40	14·9	0·627
123	13·25	2·85	17·7	0·582
272	11·43	4·67	29·0	0·500
392	10·85	5·25	32·6	0·413
447	10·70	5·40	33·5	0·376
662	10·25	5·85	36·3	0·306
1372	10·28	5·82	36·2	—
1562	10·28	5·82	36·2	—

Die spez. Reaktionsgeschwindigkeit hat sich gegenüber $k_{20} = 0{\cdot}233$ bei einer Temperaturerhöhung um 10° beinahe verdoppelt, und bei einer solchen von 20° ungefähr verdreifacht, wenn wir für k_{30} und k_{40} die ersten Werte zum Vergleich heranziehen.

VII. Einfluss der Konstitution auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Schon van 't Hoff, Reicher u. a. haben die Beziehungen der spez. Reaktionsgeschwindigkeit zur Konstitution zum Gegenstand ihrer Forschungen gemacht. —

In neuester Zeit sind derartige Untersuchungen auch in der physikalisch-chemischen Anstalt der Universität Basel unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. A. L. Bernoulli durchgeführt worden[1]). — Meine nachfolgenden Messungen an substituierten und homologen Benzaldehyden haben zum Zweck, in dieser Frage neues Tatsachenmaterial zu beschaffen, um im Verein mit den bereits erschienenen Arbeiten unsere Kenntnisse darin zu fördern.

Für die Versuche, die nach der bisherigen Methode unter Beschränkung auf die Temperatur von 20°, mit Ausnahme von Toluylaldehyd, verfolgt wurden, dienten nur reine Materialien. Diese waren zum Teil Kahlbaumpräparate, zum Teil aber nach der Gattermann-Kochschen Synthese selbst dargestellt.

In der Herstellung der Lösungen verfuhr ich bei flüssigen Aldehyden ganz gleich wie bei Benzaldehyd; kristallisierte Aldehyde wurden durch mehrmaliges Umkristallisieren gereinigt und die nötigen Mengen abgewogen. — Im folgenden gebe ich die experimentellen Daten; dabei sind die einzelnen Versuchsreihen mit den Aldehyden überschrieben.

1. *p*-Toluylaldehyd.

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf *p*-Toluylaldehyd entsteht das bekannte *p*-Trimethylhydrobenzamid[2])

$$3\,CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CHO + 2\,NH_3 = (C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CH:)_3N_2 + 3\,H_2O.$$

Auch hier hat Francis den entsprechenden Aldehydammoniak isolieren können. Infolgedessen erwartete ich ebenfalls, dass sich die Reaktion innerhalb gewisser Grenzen als bimolekular erweisen wird. Der verwendete *p*-Toluylaldehyd wurde nach der Synthese von Gatter-

[1]) Fr. Bürki, Helv. **1**, 231 (1918); W. Wege, Diss., Leipzig (1919); A. L. Bernoulli und Wege, Helv. **2**, 511 (1919).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2218 (1909).

mann-Koch[1]) dargestellt und im weiteren gleich verfahren wie bei Benzaldehyd.

Versuch 20. $a = 16{\cdot}10$ ccm. $\vartheta = 20°$.

t	$a-x$	x	$x\%$	$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$
38	15·40	0·70	4·4	0·398
91	14·60	1·50	9·3	0·376
155	13·85	2·25	13·9	0·349
335	12·35	3·75	23·3	0·302
433	11·75	4·35	27·0	0·285
513	11·25	4·85	30·1	0·280
1400	9·05	7·05	43·8	0·185
1983	8·55	7·55	46·9	0·148

Mittel: $k = 0{\cdot}332$

Das Versuchsergebnis besagt: k hat zwar stetig fallenden Gang, trotzdem muss man schliessen, dass im Vergleich zum Wert $k = 0{\cdot}233$ für Benzaldehyd hier beim *p*-Toluylaldehyd k mit einem mittleren Wert (aus den sechs ersten Werten berechnet) von 0·332 durch die Methylgruppe in *p*-Stellung zweifellos erhöht wird. Der Ersatz von *p*-ständigem Wasserstoff im Kern durch das Radikal CH_3 bewirkt also eine erhöhte Reaktionsfähigkeit gegenüber Ammoniak. — Was hier die Reaktionsordnung anbetrifft, so kann diese nicht mehr als streng bimolekular gelten.

Versuch 21. $a = 16{\cdot}10$ ccm. $\vartheta = 30°$.

t	$a-x$	x	$x\%$	$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$
65	14·50	1·60	9·9	0·565
103	13·95	2·15	13·4	0·498
247	13·35	3·75	23·3	0·409
347	11·75	4·35	27·0	0·355
458	11·35	4·75	29·5	0·304

Versuch 22. $a = 16{\cdot}10$ ccm. $\vartheta = 40°$.

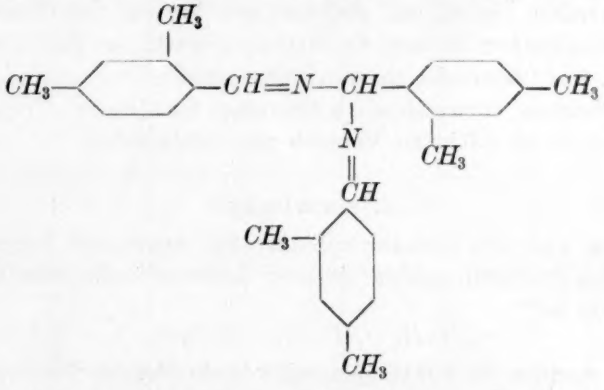
t	$a-x$	x	$x\%$	$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$
17	15·05	1·05	6·5	1·367
145	12·90	3·20	19·9	0·570
309	12·15	3·95	24·5	0·350
407	11·95	4·15	25·8	0·284
1290	11·90	4·20	26·1	0·091
1350	11·90	4·20	26·1	—

[1]) Gattermann. Die Praxis d. org. Chemikers, 12. Aufl., S. 309.

Durch vorstehende Messungen bei 30° und 40° prüfte ich auch beim *p*-Toluylaldehyd den Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Wie beim Benzaldehyd, so wird auch hier die spez. Reaktionsgeschwindigkeit verdoppelt bei 10°, bzw. verdreifacht bei 20° Temperaturerhöhung.

2. *m*-Xylylaldehyd.

Führen wir in *p*-Toluylaldehyd eine zweite Methylgruppe ein und gehen z. B. von *m*-Xylylaldehyd aus, so muss mit Ammoniak aus Analogie das noch nicht bekannte *o*-, *p*-Hexamethylhydrobenzamid



resultieren. Der verwendete *m*-Xylylaldehyd wurde nach Gattermann[1]) dargestellt und über Wasserstoff destilliert. Das Versuchsergebnis ist folgendes.

Versuch 23. $a = 15{\cdot}10$ ccm. $\vartheta = 20°$.

Mittel: $k = 0{\cdot}284$.

Die Einführung einer zweiten Methylgruppe setzt k im Vergleich zu dem Wert für *p*-Toluylaldehyd mit nur einer Methylgruppe merklich herab; hingegen nur so, dass k immerhin noch wesentlich grösser ist, als bei Benzaldehyd. Der zweite Methylsubstituent erhöht also die Stabilität des Moleküls.

Meine Absicht, den Einfluss eines Äthylsubstituenten zu studieren, liess sich nicht verwirklichen, da ich den Äthylbenzaldehyd nach den Angaben von L. Gattermann[2]) nicht erhalten konnte. Ein solcher ist auch in der Literatur nicht bekannt.

---

[1]) Ann. d. Chemie **347**, 372 (1906).

[2]) Die Praxis d. org. Chemikers, 12. Aufl., S. 309.

3. Anisaldehyd.

Im Anisaldehyd haben wir eine Methoxylgruppe in *p*-Stellung. Anisaldehyd gibt mit Ammoniak das bekannte Hydroanisamid[1])

$$(CH_3O \,.\, C_6H_4 \,.\, CH:)_3N_2.$$

Den Anisaldehydammoniak konnte Fr. Francis als Zwischenprodukt nicht isolieren[2]).

Versuch 24. $a = 16{\cdot}00$ ccm. $\vartheta = 20°$.

Mittel: $k = 0{\cdot}098$.

Die Konstanz von k für bimolekulare Ordnung weist, wie in den vorhergehenden Fällen, auf stufenweisen Verlauf der Reaktion hin. Die Methoxylgruppe bremst die Reaktion stark, so dass k von 0·233 auf 0·098, also um mehr als die Hälfte sinkt.

Zur Messung verwendete ich ein reines Kahlbaum-Präparat; desgleichen auch im nächsten Versuch mit Zimtaldehyd.

4. Zimtaldehyd.

Gehen wir vom Zimtaldehyd aus, der wegen der Doppelbindung als besonders reaktionsfähig gilt, so kommen wir zum bekannten Hydrocinamid[3])

$$(C_6H_5 \,.\, CH{:}\,CH \,.\, CH:)_3N_2.$$

Hier wurden die Titrationen mit fortschreitender Reaktion schwieriger und der Farbenumschlag unschärfer. Diese Schwierigkeiten konnten leicht dadurch behoben werden, dass beim Titrieren etwas Äther zugegeben wurde, wodurch eine klare Lösung entstand. Nun wurde der Farbenumschlag scharf. Aus letzterem Grunde wurde die Reaktion sowohl in alkoholischer wie auch in ätherischer Lösung gemessen. Das Ergebnis mit ätherischer Zimtaldehydlösung darf als sehr zuverlässig bezeichnet werden; zum Vergleich mit den anderen Messungen müssen aber die ebenfalls guten Werte, die in alkoholischer Lösung erzielt wurden, herangezogen werden.

Versuch 25. $a = 16{\cdot}10$ ccm. $\vartheta = 20°$.

Alkoholische Lösung. Mittel: $k = 1{\cdot}499$.

Wie zu erwarten war, beschleunigte die ungesättigte Gruppe mit Äthylenbildung die Reaktion äusserst stark, so dass sich hier k im Vergleich zum Benzaldehyd über 6 mal grösser erweist.

---

[1]) Beilstein III, 3. Aufl., S. 81; Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2218 (1909).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2218 (1909).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 2210 (1884).

Versuch 26. $a = 16{\cdot}10$ ccm. $\vartheta = 20°$.

Ätherische Lösung. Mittel: $k = 1{\cdot}340$.

In ätherischer Lösung fällt k etwas niedriger aus als in alkoholischer. k steigt zuerst langsam an, wird dann aber konstant und erreicht denselben Wert, wie in den letzten Bestimmungen des vorigen Versuchs. Der prozentuale Umsatz, der auf $62{\cdot}5\,\%$ anwächst, stimmt bei beiden Versuchen in den Endwerten gut überein.

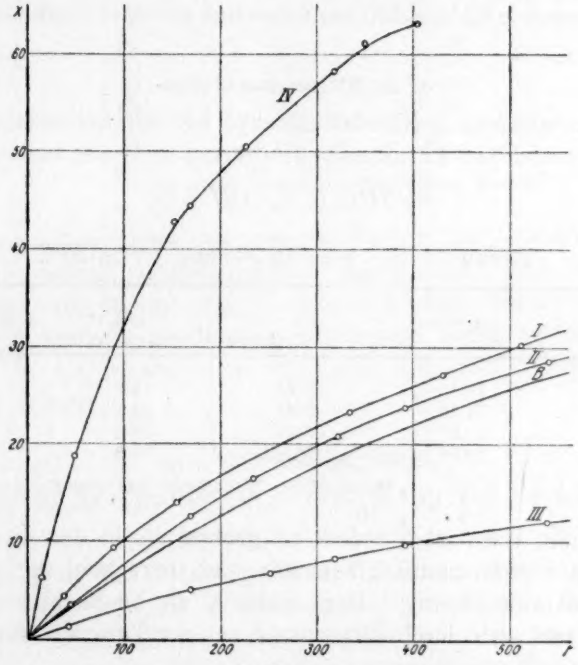


Fig. 4.

Einfluss der Konstitution auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei 20° C.
Kurve I: *p*-Toluylaldehyd (Versuch 20); Kurve III: Anisaldehyd (Versuch 24);
Kurve II: *m*-Xylylaldehyd (Versuch 23); Kurve IV: Zimtaldehyd (Versuch 24);
B: Benzaldehyd (Versuch 1 und 2).

Die Ergebnisse der Versuche 20, 23, 24 und 25 sind in Fig. 4 graphisch zusammengestellt. Zum Vergleich ist auch die Kurve für Hydrobenzamid eingetragen.

5. *p*-Chlorbenzaldehyd.

p-Chlorbenzaldehyd vom Schmelzpunkt 47·2°, sowie die noch weiter untersuchten Aldehyde, sind „Ciba-Präparate", die durch mehr-

maliges Umkristallisieren gereinigt wurden. *p*-Chlorbenzaldehyd muss mit Ammoniak zum *p*-Trichlorhydrobenzamid

$$(p\text{-}Cl\,.\,C_6H_4:)_3N_2$$

führen, das noch nicht dargestellt wurde. Der Farbenumschlag ist gut.

Versuch 27. $a = 15{\cdot}70$ ccm. $\vartheta = 20°$.

Mittel: $k = 0{\cdot}682$.

Der negative Chlorsubstituent bewirkt grössere Reaktionsfähigkeit.

6. *m*-Nitrobenzaldehyd.

Der verwendete *m*-Nitrobenzaldehyd hat den Schmelzpunkt 58·5°. Das resultierende *m*-Trinitrohydrobenzamid[1]) ist bekannt:

$$(m\text{-}NO_2\,.\,C_6H_4\,.\,CH:)_3N_2.$$

Versuch 28. $a = 15{\cdot}70$ ccm. $\vartheta = 20°$.

t	$a-x$	x	$x\%$	$k=\frac{1}{t}\cdot\frac{x}{a(a-x)}$
127	13·40	2·30	14·7	0·462
349	11·80	3·90	24·8	0·323
432	11·25	4·45	38·3	0·313
542	10·55	5·15	32·8	0·308

Mittel (erster Wert nicht einbezogen): $k = 0{\cdot}315$]

Im ersten Wert ist k bedeutend grösser als in den drei weiteren, welche unter sich ziemlich konstant sind, berechnet für die bimolekulare Reaktionsordnung. Der schlecht zu beobachtende Farbenumschlag lässt sich durch Ätherzusatz bei der Titration teilweise verbessern.

7. *p*-Nitrobenzaldehyd.

Meines Wissens wurde das entsprechende Hydramid, *p*-Trinitrohydrobenzamid

$$(p\text{-}NO_2\,.\,C_6H_4\,.\,CH:)_3N_2$$

noch nicht dargestellt. Wegen der geringen Löslichkeit von *p*-Nitrobenzaldehyd musste die Messung mit einer 0·25 norm. Lösung durchgeführt werden. Das Präparat zeigte den Schmelzpunkt 108·5°. Beim Probenehmen und Eingiessen in Wasser fällt der Aldehyd in feinen

[1]) Ann. d. Chemie **79**, 272 (1851).

Nadeln aus; der Umschlag ist sehr scharf. Die Titrationen wurden mit 0·1 norm. Salzsäure durchgeführt. Die Bürette erlaubte genaue Ablesung auf $^1/_{50}$ ccm.

Versuch 29. $a = 7{\cdot}85$ ccm. $\vartheta = 20°$.

t	$a-x$	x	$x\%$	$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$
26	7·82	0·03	0·4	0·202
55	7·80	0·05	0·6	0·159
255	7·70	0·15	1·9	0·104
405	7·60	0·25	3·2	0·111
1335	7·00	0·85	10·8	0·124
1685	6·25	1·60	20·4	0·208
1875	6·00	1·85	23·6	0·225

Mittel (unter Ausschluss des letzten Wertes): $k = 0{\cdot}162$

Die k weisen einen sonderbaren Verlauf auf, indem sie zuerst fallen, um hernach wieder langsam anzusteigen. Die bimolekulare Reaktionsordnung ist daher nicht sicher erwiesen. Während die Nitrogruppe in *m*-Stellung reaktionsbeschleunigend wirkt, bremst sie in *p*-Stellung, um als *o*-Substituent von ganz ähnlicher Wirkung wie in *p*-Stellung zu sein.

8. *o*-Nitrobenzaldehyd.

Daraus ist zu erwarten ein *o*-Trinitrohydrobenzamid

$$(o\text{-}NO_2C_6H_4CH:)_3N_2.$$

Zur Messung der Bildungsgeschwindigkeit dieses noch unbekannten Hydramids ging ich von *o*-Nitrobenzaldehyd aus, das den Schmelzpunkt 45·5° zeigte. Die geringe Löslichkeit dieses Aldehyds zwang mich wieder, eine nur 0·25 norm. Lösung anzuwenden und mit $^1/_{10}$ norm. Salzsäure zu titrieren. Bei der Titration ist der Farbenumschlag in diesem Falle schwer genau zu erkennen, da er nicht scharf erfolgt. Aus diesem Grunde beansprucht das Resultat dieser Messung keine grosse Genauigkeit, obwohl die k-Werte ziemlich konstant sind, wenn man nur die ersten Titrationen berücksichtigt.

Versuch 30. $a = 7{\cdot}10$ ccm. $\vartheta = 20°$.

Mittel: $k = 0{\cdot}182$.

Um eine rasche Übersicht und zugleich einen bequemen Vergleich der Versuche 27—30 zu erhalten, sind deren Ergebnisse in Fig. 5 graphisch aufgetragen.

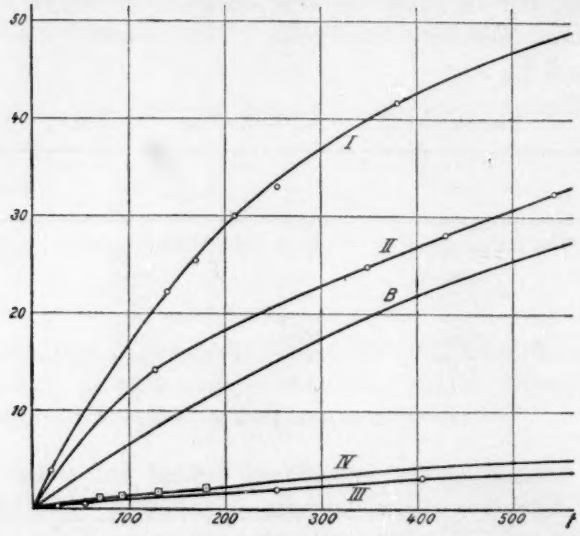


Fig. 5.

Einfluss der Konstitution auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei 20°.

Kurve I: *p*-Chlorbenzaldehyd (Versuch 27); Kurve III: *p*-Nitrobenzaldehyd (Versuch 29);
Kurve II: *m*-Nitrobenzaldehyd (Versuch 28); Kurve IV: *o*-Nitrobenzaldehyd (Versuch 30).
B: Benzaldehyd (Versuch 1 und 2).

Ich stelle hier zum Schluss die gefundenen spez. Reaktionskonstanten zusammen, nicht um anschliessend daran weitgehende theoretische Spekulationen anzuknüpfen, sondern um vielmehr nur die sich daraus ergebenden Tatsachen festzustellen.

Tabelle 2.

Konstitution und Bildungsgeschwindigkeit von Hydramiden bei 20°.

Aldehyd — Ammoniak	$k \cdot 10^3$	Hydramid
1. Zimtaldehyd	1499	Hydrocinamid
2. *p*-Chlorbenzaldehyd	682	*p*-Trichlorhydrobenzamid
3. *p*-Toluylaldehyd	332	*p*-Trimethylhydrobenzamid
4. *m*-Nitrobenzaldehyd	315	*m*-Trinitrohydrobenzamid
5. *m*-Xylylaldehyd	284	*o*-, *p*-Hexamethylhydrobenzamid
6. **Benzaldehyd**	**233**	**Hydrobenzamid**
7. *o*-Nitrobenzaldehyd	182	*o*-Trinitrohydrobenzamid
8. *p*-Nitrobenzaldehyd	162	*p*-Trinitrohydrobenzamid
9 Anisaldehyd	98	Hydroanisamid

Die Tabelle ist nach den fallenden numerischen Werten von k geordnet, woraus ich folgendes entnehme:

1. Doppelbindung und ebenso Chlor als p-Substituent im Kern erhöhen die Bildungsgeschwindigkeit um den sechs- bzw. dreifachen Wert.

2. Die Einführung einer Methylgruppe in p-Stellung im Kern erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit, während ein zweiter gleichnamiger Substituent in o-Stellung (z. B. m-Xylylaldehyd) dieselbe leicht erniedrigt, und zwar so, dass sie immer noch grösser ist, als beim Grundtypus Benzaldehyd.

3. Die Methoxylgruppe im Anisaldehyd bremst die Geschwindigkeit um mehr als die Hälfte ab.

4. Die Nitrogruppe in m-Stellung erhöht die Bildungsgeschwindigkeit wesentlich, während diese von demselben Substituenten in o-, und noch mehr in p-Stellung unter den normalen Wert herabgesetzt wird.

Noch eine Tatsache, die bei den Messungen in Erscheinung trat, veranlasst mich, nach einer Erklärung zu suchen. Es ist dieses die in vielen Fällen gemessene erhöhte Anfangsgeschwindigkeit bei Hydramidbildungen mit nachfolgender fallender Tendenz für k. G. Piazza[1]) ist in seiner Arbeit über Bildung und Zerfall der Phloroglucinkarbonsäure auf ähnliche Verhältnisse gestossen. Bei ihm zeigte sich eine erhöhte Anfangsgeschwindigkeit bei der Bildung des phloroglucinkarbonsauren Salzes, für deren Erklärung er den Chemismus der Reaktion heranzieht. Danach führt die Bildung über ein Zwischenprodukt, indem sich primär Phloroglucinkarbonat bildet, das weiter in das karbonsaure Salz übergeht. Dabei nimmt Piazza an, dass die erste, schneller verlaufende Reaktion anfänglich die Reaktionskonstante k erhöht, um hernach langsam dem Geschwindigkeitswert der Isomerisation zuzustreben.

Auf die gleichen Prinzipien habe ich schon an anderer Stelle hingewiesen und diese dürften auch für meine Resultate im wesentlichen eine annehmbare Erklärung bieten. — Die Vermutung, es könne sich in den Versuchen mit fallendem k um eine andere Reaktionsordnung als um die bimolekulare handeln, ist hinfällig, da die Berechnung für keine Ordnung konstantere Werte für k ergibt. Die Zahlen ergeben für die zweite Reaktionsordnung noch die beste Annäherung an die Konstanz. Für die gemessenen Reaktionen darf in allen Fällen

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 183 (1919).

letzten Endes bimolarer Verlauf angenommen werden. Dieser ist nur dadurch gestört, dass die erste Stufe der Reaktion, das ist die Bildung des Aldehydammoniaks, die sich molekulartheoretisch als trimolekular erweisen sollte, eine andere, d. h. eine grössere Geschwindigkeit besitzt, als die zweite Stufe, die Umlagerung des Aldehydammoniaks in das entsprechende Hydramid. Letzterer Vorgang drückt als der langsamere der Reaktion Typus und Ordnung auf.

Aus den empirisch gefundenen Werten geht hervor, dass wir es mit streng bimolarer Reaktion zu tun haben bei folgenden Aldehyden: Benzaldehyd, *m*-Xylylaldehyd, Anisaldehyd, Zimtaldehyd, *o*-Chlorbenzaldehyd und *m*-Nitrobenzaldehyd, während Reaktionen von nur angenähert bimolarer Ordnung vorliegen bei: *p*-Toluylaldehyd, *o*- und *p*-Nitrobenzaldehyd.

VIII. Das Gleichgewicht.

Bei den Geschwindigkeitsmessungen wurden die Versuche oft bis zu Ende der Reaktion verfolgt. Dabei zeigte sich, dass ein Gleichgewicht besteht, worauf ich schon an anderer Stelle in der vorliegenden Arbeit hingewiesen habe. Nach der bestehenden Auffassung über das Gleichgewicht betrachtet man dieses als einen stationären Zustand, hervorgegangen aus der Superposition von Bildung und Zerfall. Die Reaktion ist also umkehrbar, indem Hydrobenzamid in Aldehyd und Ammoniak zerfällt. Dabei beibt es unentschieden, ob der Zerfall wie die Bildung über die Zwischenstufe, den Aldehydammoniak verläuft, oder ob er direkt zu Aldehyd und Ammoniak führt, wie in der nachstehenden Gleichung durch Pfeile angedeutet wird:

$$C_6H_5CHO + NH_3 \rightleftarrows C_6H_5CH(OH)NH(OH)CHC_6H_5$$

$$\uparrow \qquad \searrow \nearrow$$

$$(C_6H_5CH)_3N_2.$$

Versuche zur Bestimmung der Zerfallsgeschwindigkeit scheiterten u. a. an der geringen Löslichkeit von Hydrobenzamid, was sehr geringe Ammoniakzunahme und daher grosse Ungenauigkeit bei der Titration nach sich ziehen musste.

Wie man aus Versuch 1 mit Benzaldehyd erkennt, stellte sich bei 20° das Gleichgewicht nach 1800 Minuten für $x = 48{\cdot}4\,\%$ ein. Viel deutlicher tritt das Gleichgewicht hervor in den Versuchen, in denen Ammoniumchlorid zugesetzt wurde. Dadurch war das Gleichgewicht schon nach 400—500 Minuten erreicht (vgl. Versuche 7—9). Wie zu erwarten war, wurde das Gleichgewicht durch die Zusätze nicht verändert.

Um die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts zu ermitteln, wurde dieses auch für die Temperaturen von 30, 40 und 50° festgestellt. Die Zahlen für 30° und 40° können wir den Versuchen 17 und 19 entnehmen.

Versuch 17.
Benzaldehyd 30°

t	x%
1465	43·8
1680	43·9
1700	43·8

Versuch 19.
Benzaldehyd 40°

t	x%
662	36·3
1372	36·2
1562	36·2

Aus einem Versuch mit Benzaldehyd bei 50° erhielt ich:

t	x%
305	23·2
365	23·2

Mit steigender Temperatur wird also das Gleichgewicht zu Ungunsten des Hydrobenzamids verschoben.

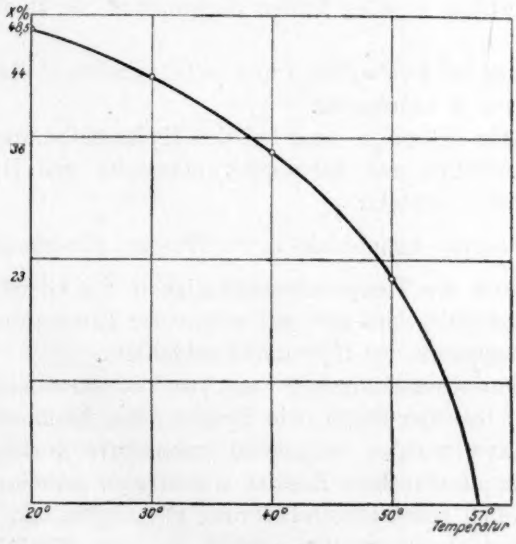


Fig. 6.
Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes.

Tragen wir in Fig. 6 die Gleichgewichte in Prozenten der Bildung als Ordinaten mit den zugehörigen Temperaturen als Abszissen auf, so kann man aus dem mutmasslichen Verlauf der Kurve diejenige Temperatur bestimmen, bei der die Bildung infolge der entgegenwirkenden Zersetzung gleich Null wird. Wie man aus der graphischen Darstellung ersieht, liegt für die Bildung von Hydrobenzamid die oberste Temperaturgrenze bei ungefähr 57°.

Über Gleichgewichte bei andern Aldehyden verweise ich auf die entsprechenden Abschnitte in Kapitel VII.

Zusammenfassung.

1. Es wurde gefunden, dass sich Ammoniak mit Salzsäure und Hämatoxylin als Indikator neben Hydramiden titrieren lässt.

2. Nach dieser Methode wurde die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einwirkung von Ammoniak auf aromatische Aldehyde in alkoholischer Lösung gemessen; dabei gelangten folgende Aldehyde zur Untersuchung: Benzaldehyd, *p*-Toluyl-, *m*-Xylyl-, Anis- und Zimtaldehyd, sowie *p*-Chlor-, *o*-, *p*- und *m*-Nitrobenzaldehyd.

3. Die Bildung von Hydrobenzamid erwies sich innerhalb eines gewissen Zeitraums bei 20° als streng bimolekular. Auch die Bildung der aus den oben genannten Aldehyden korrespondierenden Hydramiden erwies sich in den meisten Fällen einwandfrei als Reaktion zweiter Ordnung.

4. Es wurde bei Benzaldehyd und *p*-Toluylaldehyd die Temperaturabhängigkeit von k untersucht.

5. Es wurde gefunden, dass bei der Hydramidbildung ein Gleichgewicht mit Aldehyd und Ammoniak einerseits und Hydramid und Wasser anderseits besteht:

$$\text{(Aldehyd) Ammoniak)} \rightleftarrows \text{(Wasser) (Hydramid)}.$$

6. Es wurde die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts geprüft und festgestellt, dass sich mit steigender Temperatur das Gleichgewicht zu Ungunsten des Hydramids verschiebt.

7. Reaktionsbeschleunigende und reaktionshemmende Einflüsse durch Zusätze löslicher Stoffe, wie Benzoesäure, Ammoniumsulfat und Natriumhydroxyd wurden eingehend quantitativ verfolgt. Für die Wirkungen der untersuchten Zusätze wurde eine gemeinsame Ursache erkannt: nämlich Dissoziationsänderung für Ammoniak. Vermindern der Hydroxylionenkonzentration erhöht die spez. Reaktionsgeschwindigkeit und umgekehrt.

8. Doppelbindung und ebenso Chlor als *p*-Substituent im Kern des Aldehyds erhöhen die Bildungsgeschwindigkeit um das sechs- bzw. dreifache.

9. Die Einführung einer Methylgruppe in *p*-Stellung im Kern (*p*-Toluylaldehyd) erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit, während ein zweiter gleichnamiger Substituent in *o*-Stellung (*m*-Xylylaldehyd) dieselbe leicht erniedrigt und zwar so, dass sie immer noch grösser ist, als beim Grundtypus Benzaldehyd.

10. Die Methoxylgruppe im Anisaldehyd bremst die Geschwindigkeit um mehr als die Hälfte ab.

11. Die Nitrogruppe in *m*-Stellung erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich, während diese von demselben Substituenten in *o*- und noch mehr in *p*-Stellung unter den normalen Wert herabgesetzt wird.

12. Bei der Hydrobenzamidbildung hat sich die Leitfähigkeit als konstant erwiesen (gemessen bei 0° und 20°). Die Ionenkonzentration ändert sich also nicht merklich.

Basel, Physikalisch-chemische Anstalt der Universität.

Der Reaktionsmechanismus der Permanganatreduktion und seine physikalisch-chemischen Grundlagen. I.

Die Reaktion Permanganat-Ameisensäure in schwach saurer Lösung.

Von

Josef Holluta.

(Aus dem physik.-chem. Institut der deutschen technischen Hochschule in Brünn.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 14. 11. 21.)

Die Reduktion des Kaliumpermanganats durch Reduktionsmittel der verschiedensten Art war schon frühzeitig Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, die sich in ununterbrochener Reihenfolge bis in die neueste Zeit erstrecken. Der Grund hierfür ist wohl in erster Linie in der erfolgreichen Anwendbarkeit des ersteren als Oxydationsmittel in der Massanalyse zu suchen. Demzufolge war es auch das Ziel der meisten hierher gehörigen Arbeiten, die Ursache von Störungen, welche sich bei solchen massanalytischen Oxydationen ergaben, aufzuklären bzw. zu beseitigen.

Eine bedeutend geringere Zahl von Arbeiten, die mit den klassischen Untersuchungen von Harcourt und Esson[1]) beginnen, bezwecken die Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Permanganatreduktion. Die Schwierigkeiten, die sich auf diesem Gebiete der Forschung entgegenstellen, sind ausserordentlich gross. Dies ist begründet in der Tatsache, dass die hierher gehörenden Reaktionen

[1]) Phil. Trans. **156**, 193 (1866).

stufenweise verlaufen und so die Möglichkeit der intermedären Bildung verschiedener niederer, je nach den Versuchsbedingungen mehr oder weniger beständiger Oxydationsstufen des Mangans gegeben ist. Dies und die zur Erklärung der beobachteten Autokatalyse während des Reaktionsverlaufes in saurer Lösung notwendige Annahme, dass das Permanganat selbst mit den als End- oder Zwischenprodukten entstandenen niederen Oxydationsstufen des Mangans unter Bildung mittlerer Oxydationsstufen reagiert, bringt es mit sich, dass die Meinungen der Forscher auf diesem Gebiete vielfach auseinandergehen.

Letzteres vor allem bewog mich zur Ausführung der im Folgenden mitgeteilten Untersuchungen. In einer Reihe weiterer Arbeiten, welche die Reduktion des Permanganats durch verschiedene Reduktionsmittel behandeln werden, sollen unter steter Berücksichtigung der energetischen Zusammenhänge zwischen den einzelnen Oxydationsstufen des Mangans, Beiträge zur genaueren Kenntnis dieser komplizierten Reduktions-Oxydationsprozesse geliefert werden.

Zwecks Aufklärung der Kinetik der Permanganatreduktion hat Schilow[1]) die Ameisensäureoxydation zuerst untersucht und dabei für den Vorgang in schwach saurer Lösung folgendes Schema aufgestellt:

$$2\,Mn(OH)_7 + 5\,HCO_2H = 2\,Mn(OH)_2 + 5\,CO_2 + 10\,H_2O \quad \text{schnell,}$$
$$3\,Mn(OH)_2 + 2\,Mn(OH)_7 = 5\,Mn(OH)_4 \quad \text{schnell,}$$
$$Mn(OH)_4 + HCO_2H = Mn(OH)_2 + CO_2 + 2\,H_2O \quad \text{sehr langsam.}$$

Dieses Schema stützt sich auf die Tatsache, dass in schwach saurer Lösung die Reduktion des Permanganats bis zur vierwertigen Oxydationsstufe des Mangans verhältnismässig rasch verläuft und das während dieses Teiles der Reaktion entstandene Mangansuperoxydhydrat nur sehr langsam weiter reduziert wird.

Eine Fortsetzung dieser Arbeit, welche über den Reaktionsverlauf in neutraler bzw. alkalischer Lösung nichts berichtet, ist obwohl angekündigt, in der mir zur Verfügung stehenden Literatur nicht aufzufinden.

In einer ganzen Reihe von Arbeiten hat Skrabal[2]) eine Primäroxydtheorie der Oxydationsprozesse entwickelt, die Reaktion Permanganat-Oxalsäure und mit Preiss die Reaktion Permanganat-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2735 (1903).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **42**, 1, 60 (1904); mit Preiss, Monatsh. f. Chemie **27**, 503 (1906) u. a. a. O. Siehe auch Skrabal, Die induzierten Reaktionen, Sammlung Ahrens-Herz **13**.

Ameisensäure studiert, welch letztere beiden Arbeiten zur Aufstellung des bekannten allgemeinen Schemas der Permanganatreduktion und zur ersten Formulierung seiner Reaktionsstufenregel führten. Während Schilow in erster Linie im vierwertigen Mangan die für den Mechanismus der Permanganatreduktion wichtigste, während der Reaktion auftretende Zwischenstufe erblickt, schreibt Skrabal diese Rolle den Manganiionen zu. Dieser Unterschied in der Deutung der erhaltenen Versuchsresultate wird erklärlich, wenn man berücksichtigt, dass ersterer die Untersuchungen hauptsächlich in schwach saurer Lösung unter Bedingungen angestellt hat, bei denen die hydrolytische Ausfällung des Mangansuperoxydhydrates das Reaktionsbild weitgehend beeinflußt, während letzterer gerade die Versuchsumstände so zu ändern trachtete, dass die Wirkung der Manganiionen besonders hervortritt.

Die bei manchen Permanganatreduktionen in saurer Lösung auftretende Anfangsbeschleunigung haben schon Harcourt und Esson[1]), Schilow[2]), Krutwig[3]) u. a. einer autokatalytischen Wirkung des zweiwertigen Mangans zugeschrieben. Skrabal findet übereinstimmend mit den oben Genannten, dass tatsächlich eine Reaktion zwischen Manganoionen und Permanganat erfolgt, die primär zur Bildung von Manganiionen führt. In zahlreichen Versuchen weist er nach, dass das Manganiion tatsächlich ein rascheres und stärkeres Oxydationsmittel als Permanganat ist und daher seine intermediäre Bildung das Steigen der Geschwindigkeitskonstanten am Beginn der Reaktion verursacht.

Für den Fall der Permanganatreduktion durch Ameisensäure in schwach saurer Lösung nimmt das Skrabalsche Schema folgende Gestalt an:

$$MnO_4' + HCO_2H \longrightarrow Mn^{\cdot\cdot\cdot} + CO_2 + H_2O,$$
$$(Mn^{\cdot\cdot\cdot} + HCO_2H \longrightarrow Mn^{\cdot\cdot} + CO_2 + H_2O),$$
$$2\,Mn^{\cdot\cdot\cdot} \longrightarrow Mn^{\cdot\cdot} + Mn^{IV},$$
$$MnO_4' + Mn^{\cdot\cdot} \longrightarrow Mn^{\cdot\cdot\cdot},$$
$$(Mn^{\cdot\cdot\cdot} + HCO_2H \longrightarrow Mn^{\cdot\cdot} + CO_2 + H_2O),$$
$$2\,Mn^{\cdot\cdot\cdot} \longrightarrow Mn^{\cdot\cdot} + Mn^{IV}.$$

Dieses Schema unterscheidet sich vom allgemeingültigen dadurch, dass der Hauptteil des Akzeptors hier durch das Permanganat selbst

[1]) Loc. cit.
[2]) Loc. cit.
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 787 (1888).

unter Bildung von Primäroxydionen oxydiert wird. Es basiert auf der Tatsache, dass die induzierende Reaktion:

$$MnO_4^- + Mn^{\cdot\cdot} \longrightarrow Mn^{\cdot\cdot\cdot}$$

in schwach saurer Lösung rasch abläuft und die hydrolytische Fällbarkeit des vierwertigen Mangans, die bedeutend größer ist als die des dreiwertigen, eine ständige Verschiebung des Gleichgewichtes:

$$Mn^{\cdot\cdot\cdot} \rightleftarrows Mn^{\cdot\cdot} + Mn^{\cdot\cdot\cdot}$$

nach rechts verursacht. Von einer Induktion kann natürlich hier nur in beschränktem Masse die Rede sein, da ja unter diesen Bedingungen die induzierende Reaktion viel zu rasch verläuft. Der Induktionsfaktor kann daher nur sehr geringe Beträge erreichen. Bei Anwesenheit von Manganoionen vollzieht sich eben nahezu quantitativ die Bildung von Mangansuperoxydhydrat, das nur sehr langsam mit dem Akzeptor weiter reagiert.

Für stark saure Lösung hat Skrabal angenommen, dass in der gemessenen Reaktion ein Manganiion ein Molekül Ameisensäure zu Oxalsäure oxydiert. Aus dem bereits angeführten geht hervor, dass in schwach saurer Lösung diese Reaktion nicht geschwindigkeitsbestimmend sein kann. Um diese unter den letztgenannten Bedingungen festzustellen und ihre Ordnung zu bestimmen, sowie den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf den Reaktionsverlauf festzulegen, wurden die nachstehend beschriebenen Versuche unternommen. Aus den erhaltenen Resultaten wurde dann ein, für die Permanganatreduktion durch Ameisensäure in schwach saurer Lösung gültiges Schema abgeleitet.

Die in Tabelle 1 bis 4 angegebenen Versuche bezwecken zunächst die Überprüfung der von Schilow erhaltenen Resultate in Bezug auf den von ihm angegebenen Reaktionsverlauf in zwei Phasen, sowie eine Orientierung über den Einfluss der Wasserstoffionenkonzentration auf denselben. Ameisensäure war, um eine möglichst vollständige Reduktion des Permanganats zu gewährleisten, stets in reichlichem Überschuss vorhanden. Die Wasserstoffionenkonzentration wurde durch einen von Versuch zu Versuch steigenden Kaliumhydroxydzusatz immer mehr verringert. Zu erwähnen wäre noch, dass in der Folge, um Raum zu sparen, nur die zur Begründung der gezogenen Folgerungen unbedingt notwendigen Versuchsresultate tabellarisch angegeben werden konnten.

Die Versuche selbst wurden immer auf folgende Art durchgeführt: In einer trockenen Glasstöpselflasche wurden alle Reagentien mit

Ausnahme des Kaliumpermanganats mit der erforderlichen Menge Wasser zusammengebracht und in einem etwa 60 l fassenden Thermo-

Tabelle 1.

0·0008006 MnO_4', 0·01855 HCO_2', 0·00 OH', $t = 22·0°$.

ϑ	x	k_1	k_1'
0·77	2·34	0·0342	0·0578
1·25	4·01	0·0367	0·0635
1·80	5·43	0·0352	0·0619
2·28	6·71	0·0350	0·0625
3·00	8·23	0·0333	0·0607
4·42	10·81	0·0310	0·0587
5·75	13·27	0·0305	0·0607
7·50	15·92	0·0294	0·0630
10·00	18·62	0·0272	0·0648
15·00	21·97	0·0235	0·0712
20·50	23·95	0·0193	0·0846
24·50	24·69	0·0170	—
29·50	25·11	0·0145	—
89·50	27·01	0·0055	—

Tabelle 2.

MnO_4' und HCO_2' wie in Tabelle 1, 0·00463 OH', $t = 22·0°$.

ϑ	x	k_1	k_1'
1·08	9·18	0·1067	0·1934
2·00	14·30	0·0965	0·1955
3·17	18·47	0·0851	0·2006
4·75	21·17	0·0723	(0·1951)
7·50	24·28	0·0542	—
10·00	24·93	0·0424	—
14·00	25·41	0·0313	—
24·00	25·49	0·0184	—
38·00	25·62	0·0117	—

Tabelle 3.

MnO_4' und HCO_2' wie in Tabelle 1, 0·00917 OH', $t = 22·0°$.

ϑ	x	k_1	k_1'
0·59	7·51	0·1544	0·2759
2·33	21·25	0·1413	0·4025
3·25	23·33	0·1171	0·4750
4·25	24·46	0·0968	—
7·50	25·36	0·0784	—
15·08	25·54	0·0294	—

Tabelle 4.

MnO_4 und HCO_2 wie in Tabelle 1, 0·01380 OH', $t = 22·0°$.

ϑ	x	k_1	k'_1
0·42	9·80	0·2923	0·5421
1·25	19·45	0·2318	0·5762
2·00	22·66	0·1818	0·5762
3·00	24·39	0·1363	—
4·50	25·00	0·0948	—
7·50	25·23	0·0578	—

staten über zwei Stunden gleichzeitig mit einer norm./10-Permanganatlösung enthaltenden Reagenzflasche auf die Versuchstemperatur vorgewärmt. Mit einer schnell ablaufenden Pipette wurde nach Erreichung konstanter Temperatur das letztere zum Reaktionsgemisch hinzugefügt, durchgeschüttelt und von Zeit zu Zeit dem Reaktionsgemisch Proben entnommen. Diese wurden in stets gleich konzentrierte Jodkalilösung einfliessen gelassen und das durch die höheren Oxydationsstufen des Mangans freigemachte Jod mit einer norm./100-Thiosulfatlösung titriert. Die Jodkalilösung war stets gleich stark angesäuert und wurde immer unter Anwendung derselben Menge Stärkelösung titriert. Die Temperatur im Thermostaten war immer, auch bei längeren Versuchsreihen innerhalb $\pm 0·1$ konstant.

Am Kopf der Tabellen sind die verwendeten Konzentrationen in Molen pro Liter angegeben. Ihre Änderung im Verlauf der Reaktion ist aus den in Rubrik x angegebenen Kubikzentimetern norm./100-Thiosulfatlösung ersichtlich. Die Geschwindigkeitskonstanten sind immer aus Konzentrationsänderungen in Molen pro Liter gerechnet. Über die dabei angewendeten Formeln findet man Aufklärung stets bei der Besprechung der Versuchsergebnisse. Die Zeiten sind mit ϑ bezeichnet und in Minuten angegeben, die Temperatur t in Celsiusgraden. Das verwendete Reaktionsvolum schwankte zwischen 1 und 2 l.

Die Geschwindigkeitskonstanten in den Versuchen 1 bis 4 wurden aus der integrierten Geschwindigkeitsgleichung erster Ordnung gerechnet. Bei der Berechnung von k_1 wurde die Bruttogleichung der Permanganatreduktion in saurer Lösung, bei der Berechnung von k'_1 die in neutraler Lösung der Rechnung zugrunde gelegt. Da durch Titration des bei der Abstoppungsreaktion ausgeschiedenen Jods stets der erstgenannten Bruttogleichung entsprechende Werte erhalten werden, so mussten für die Berechnung der k'_1-Werte aus den Titrationsergebnissen von den tatsächlich gemessenen Kubikzentimetern norm./100-

Thiosulfatlösung stets $\frac{2}{5}$ abgezogen werden. In einer Reihe folgender Arbeiten werde ich zeigen, dass die Nichtberücksichtigung dieser Tatsache durch Skrabal dazu geführt hat, dass das Geschwindigkeitsgesetz der Permanganatreduktion durch Ameisensäure in neutraler und speziell in alkalischer Lösung dem Ebengenannten verborgen blieb.

Die gleichzeitige Anwendung beider Berechnungsarten gestattet in unserem Falle wichtige Schlüsse zu ziehen. Verläuft die Reaktion in zwei Phasen messbar langsam, und ist die Geschwindigkeit der ersten Phase größer als die der zweiten, so müssen die k_1-Werte sinken und erst ganz gegen Ende der Gesamtreaktion annähernd konstante Werte ergeben.

Verlaufen die beiden Phasen hintereinander, so müssen die k_1-Werte Konstante ergeben, wenn das ihnen zugrunde liegende stöchiometrische Verhältnis der beiden Reaktionsteilnehmer richtig gewählt worden ist. Beginnt jedoch die Reaktion der zweiten Phase bereits vor Ablauf der ersten, so resultieren infolge erhöhten Umsatzes ansteigende Konstanten.

Während, wie aus Fig. 1 ersichtlich ist, die Versuche 2 bis 4 deutlich den stufenweisen Verlauf der Reaktion zeigen, ist derselbe im Versuche 1 noch nicht ausgeprägt. Es zeigt sich bei diesem eine, wenn auch nur geringe, so doch deutliche Anfangsbeschleunigung, die vermuten lässt, dass hier noch das Manganiion die Ameisensäure mitoxydiert. Je weiter die Wasserstoffionenkonzentration sinkt, um so rascher verläuft die erste Phase der Reaktion und um so früher tritt Niederschlagsbildung ein, ein Zeichen dafür, dass die Manganiionen immer mehr, und zum Schlusse nahezu vollständig unter Bildung von zwei- und vierwertigem Mangan zerfallen. Auch der Gang der beiden Geschwindigkeitskonstanten innerhalb eines Versuches spricht für den stufenweisen Reaktionsverlauf. Aus diesem, im Verein mit der Tatsache, dass der rasche Reaktionsverlauf in allen Versuchen knapp nach dem Überschreiten des Oxydationswertes des vierwertigen Mangans endet und von da an die Oxydation der Ameisensäure nur mehr sehr gehemmt erfolgt, lässt sich schliessen, dass in der ersten Phase der Reaktion vierwertiges Mangan gebildet wird, das dann weiterhin nur sehr langsam mit Ameisensäure reagiert. Das Ansteigen der k_1-Werte deutet auch darauf hin, dass sofort nach der Bildung von vierwertigem Mangan, also schon während des Ablaufes der ersten Phase der Gesamtreaktion, das letztere bereits weiter reduziert wird. Die beiden Phasen der Gesamtreaktion verlaufen also nicht nur hintereinander,

sondern auch nebeneinander. In Fig. 1 sind noch die Resultate zweier weiterer Versuche 1a und 4a graphisch dargestellt. Die OH'-Konzentration dieser Versuche betrug 0·00183 und 0·01605 Mole. Eine Betrachtung der Kurven 3, 4 und 4a lehrt, dass eine weitere Reduktion des Mangansuperoxydhydrates während der ersten Phase in immer geringerem Masse stattfindet je mehr wir uns der Neutralität nähern. Ebenso zeigt sie eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit in der zweiten Phase mit abnehmender Wasserstoffionenkonzentration.

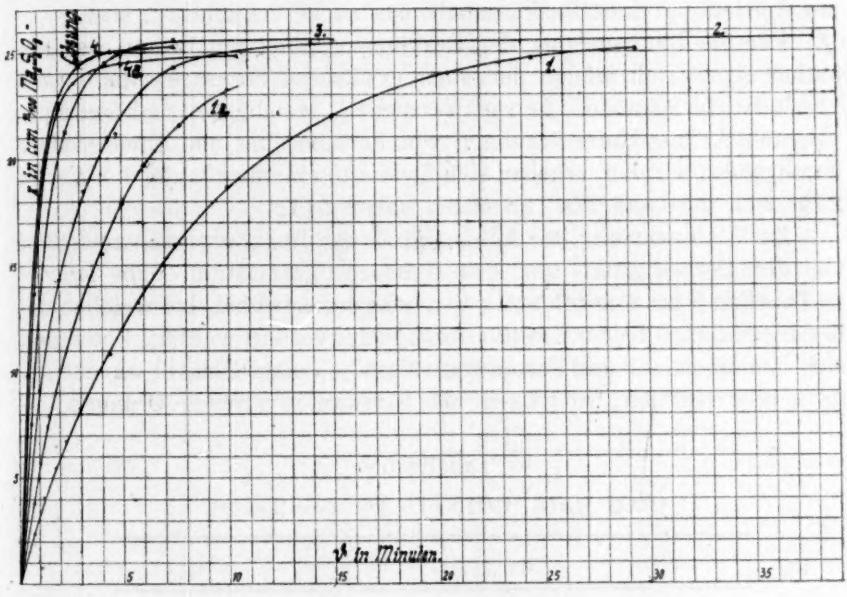


Fig. 1. Einfluss der sinkenden Wasserstoffionen-Konzentration.

In der ersten Phase der Reaktion verschwindet, wie sich durch spetroskopische Beobachtung des Reaktionsgemisches leicht feststellen lässt, Permanganat messbar langsam. Sein Absorptionsspektrum lässt sich noch deutlich beim Erreichen des Oxydationswertes der vierwertigen Manganstufe erkennen. Über die Ordnung der gemessenen Reaktion in dieser Phase wissen wir bis nun noch nichts. Das Auftreten der Manganikomplexfärbung gleich nach dem Reaktionsbeginn, das ich in Übereinstimmung mit Skrabal in allen Versuchen konstatieren konnte, läßt aber, wie der Ebengenannte bereits erwähnt, die Vermutung zu, dass durch die Permanganatreduktion nicht vier-

wertiges, sondern dreiwertiges Mangan primär entsteht. Da letzteres, wenn auch nur zum geringen Teile, mit Ameisensäure unter Bildung von Manganoionen zu reagieren vermag, da ferner mit der Bildung von Mangansuperoxydhydrat auch dessen Reduktion zu zweiwertigem Mangan einsetzt, das Permanganat wieder unter diesen Umständen unmessbar rasch mit Manganoionen unter Bildung von vierwertigem Mangan reagiert (Manganbestimmung nach Volhard-Wolff, Donath-Schöffel, Deiss u. a.), sind leicht die zahlreichen Umstände zu erkennen, die den Verlauf in der ersten Phase komplizieren, und die bei Aufstellung eines Reaktionsschemas zu berücksichtigen sind.

Für die Untersuchung der Reaktionsordnung am Beginn der Reaktion eignet sich infolge der eben erwähnten Störungen am besten van't Hoffs Methode. In vier Versuchen, welche bei reaktionsäquivalenten Anfangskonzentrationen von Permanganat und Ameisensäure durchgeführt wurden, ergaben sich für die Reaktionsordnung die Werte: 2·16, 2·11, 2·24 und 2·04, im Mittel daher **2·14.**

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Permanganat- und Ameisensäurekonzentration, habe ich die in Tabellen 5 bis 8 angeführten Versuche durchgeführt, bei welchen die Konzentrationen beider Reaktionsteilnehmer variiert wurden. Beteiligen sich Ameisensäure und Permanganat mit je einem Molekül an der gemessenen Reaktion, so müssen die Konstanten zweiter Ordnung de-

Tabelle 5.

0·002 MnO_4, 0·0150 HCO_2, $t = 25·15°$.

ϑ	x	$10^3 \cdot k_1$	k_2
1·0	3·87	36·7	14·3
2·0	7·51	37·2	14·9
3·0	10·68	36·6	14·7
4·08	13·81	36·4	14·7
5·0	15·95	35·3	14·4
6·0	18·31	35·0	14·5
7·0	20·23	34·2	14·3
8·0	21·94	33·4	14·0
9·0	23·34	32·4	13·7
10·0	24·56	31·3	13·3
12·0	26·32	29·0	12·5
15·0	28·08	25·7	11·1
20·0	29·48	20·9	9·1
25·0	29·95	17·1	7·5
30·0	30·17	14·5	6·4
40·0	30·32	10·9	4·8
60·0	30·57	7·4	3·3
80·0	30·63	5·6	2·5

Tabelle 6.

0·001 MnO_4, 0·0150 HCO_2, $t = 25·10°$.

ϑ	x	$10^3 \cdot k_1$	k_2
1·0	4·59	(44·5)	(17·2)
2·0	7·80	39·3	15·3
3·0	10·50	36·5	14·3
4·0	13·08	35·3	13·9
5·0	15·31	34·1	13·7
6·0	17·28	33·1	13·2
7·0	19·09	32·2	12·9
8·0	20·62	31·3	12·5
10·0	23·13	29·3	11·8
12·0	25·04	27·5	11·1
15·0	27·02	24·7	10·0
20·0	28·88	20·6	8·2
25·0	29·69	17·3	7·1
30·0	30·06	14·7	6·0
40·0	30·28	11·2	4·6
60·0	30·56	7·6	3·1
80·0	30·65	5·7	2·3
120·0	30·72	3·8	1·6

Tabelle 7.

0·001 MnO_4, 0·0075 HCO_2, $t = 25·1°$.

ϑ	x	$10^3 \cdot k_1$	k_2
1·08	3·74	33·1	25·9
2·0	5·62	28·1	21·6
3·0	8·00	26·6	21·4
4·0	10·06	26·1	20·8
5·0	11·88	25·3	20·3
6·0	13·68	24·8	20·2
8·08	16·99	24·1	19·8
10·0	19·28	22·9	19·0
12·0	21·41	21·9	18·4
15·0	23·94	20·6	17·5
20·0	26·67	18·1	15·7
30·0	29·15	14·0	12·2
40·0	29·95	11·0	9·6
50·0	30·26	8·9	7·9
60·0	30·33	7·5	6·6
80·0	30·38	5·6	3·8
120·0	30·41	3·8	3·3
180·0	30·47	2·5	2·2

finitionsgemäss bei diesen Versuchen dieselben Werte beibehalten. Ebenso müsssen die Zeiten bis zur Erreichung des gleichen Umsatzes bei Änderung der Konzentration beider Reaktionsteilnehmer propor-

tional der ersten Potenz derselben sein und bei Konzentrationsänderung nur eines Reaktionsteilnehmers unverändert bleiben.

Bei Änderung der Permanganatkonzentration allein ist die exakte Erfüllung dieser Forderungen ohne weiteres zu erwarten, wenn es sich mit einem Molekül an der Reaktion beteiligt. Mit der Erhöhung der Ameisenkonzentration ändert sich jedoch gleichzeitig die Wasserstoffionenkonzentration und ebenso der komplexbildende Einfluss, der im Laufe der Reaktion auf die Manganiionen ausgeübt wird. Der erstangeführte Umstand wird sich in einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, der zweitgenannte in einer Änderung des Ganges der Geschwindigkeitskonstanten äussern. Diesem Übelstande lässt sich auch durch Zusatz entsprechender Mengen an OH'-Ionen nicht abhelfen, da in diesem Falle das entstandene Neutralsalz, durch Begünstigung der hydrolytischen Fällung von Mangansuperoxydhydrat störend einwirkt.

Aus den Resultaten der Versuche 5 und 6 ist ersichtlich, dass eine Änderung der Permanganatkonzentration tatsächlich nahezu keine Änderung der k_2-Werte zur Folge hat. Dagegen ist mit sinkender Ameisensäurekonzentration ein Ansteigen der k_2-Werte zu beobachten, die auch einen stärkeren Gang im Laufe des Versuches selbst aufweisen. Während ferner die k_1-Werte bei Änderung der Permanganatkonzentration denselben Wert beibehalten, steigen dieselben mit steigender Ameisensäurekonzentration. Alle Geschwindigkeitskonstanten dieser letzten Versuche sind unter Zugrundegung der Bruttogleichung in saurer Lösung gerechnet und zeigen daher sinkende Tendenz.

Berechnet man aus diesen Versuchen durch graphische Interpolation die Zeiten, in denen die Reaktion bis zu einem Drittel verlaufen ist, so erhält man für Versuch 5, 6 und 7 in Minuten angegeben die Zeiten: 4·95, 5·18 und 7·25. Rechnet man die Zeiten, in welchen die Ameisensäurekonzentration um ein Achtzehntel gesunken ist aus den Versuchen 6 und 7, so erhält man die Werte 5·18 und 2·95. D .aus ist ersichtlich, dass die Zeiten gleichen relativen Umsatzes bei Änderung der Permanganatkonzentration um das Doppelte nicht wesentlich geändert werden. Bei Verminderung der Anfangskonzentrationen beider Reaktionsteilnehmer auf die Hälfte, steigen diese Zeiten auf weniger als das Doppelte. Ändert man die Anfangskonzentration der Ameisensäure allein, so sind die Verhältnisse hier durch den störenden Einfluss der geänderten Wasserstoffionenkonzentration vollkommen verschleiert. Wie die entsprechenden Werte zeigen, sinken die Zeiten gleicher relativer Umsetzung mit sinkender Ameisensäurekonzentration. Dieser

stark auftretende störende Einfluss der Wasserstoffionen lässt sich sich auch bereits in gleicher Art bei den Versuchen 1 bis 4 konstatieren.

Trotz dieser vielfach störenden Einflüsse ergeben die zur Bestimmung der Reaktionsordnung am Beginn der Reaktion unternommenen Versuche das Resultat, dass in der ersten Phase der Reaktion vorwiegend die Geschwindigkeit einer Reaktion gemessen wird, in der ein Molekül Permanganat ein Molekül Ameisensäure oxydiert.

Zur Erklärung dieser niedrigen Reaktionsordnung bleibt nur die Annahme einer stufenweise erfolgenden Reduktion des Permanganats zu Manganiionen übrig. Die Annahme einer Primäroxydation der Ameisensäure unter diesen Bedingungen, für welche trotz zahlreicher Versuche kein Anzeichen gefunden werden konnte, ist hier wegen des zu hohen Sauerstoffgehaltes, den man einem solchen zuschreiben müsste, nicht in Betracht zu ziehen.

Da die Ameisensäure pro Mol zwei Oxydationseinheiten zu ihrer vollständigen Oxydation verbraucht, so kann das indermediär entstehende und unmessbar rasch weiter reagierende Reduktionsprodukt nur fünfwertig angenommen werden. In Rücksicht auf die Tatsache, dass Wasserstoffionen direkt an dieser Reaktion nicht beteiligt sein können, wäre der, am Beginn der Einwirkung von Permanganat auf Ameisensäre in schwach saurer Lösung gemessene Vorgang nach der Gleichung:

$$MnO_4' + HCO_2' = MnO_4''' + CO_2 + H^{\cdot}$$

verlaufend anzunehmen. In dieser Gleichung wurde das fünfwertige Mangan als dreibasisches Anion eingeführt.

Das Bestehen solcher Verbindungen ist schon seit längerer Zeit bekannt. O. Sackur[1]) hat Kalium- und Natriumsalze derselben in der Manganatschmelze gefunden und die Existenz höher als vierwertiger und niedriger als sechswertiger Manganoxydationsstufen durch Molekulargewichtsbestimmungen in der Schmelze festgestellt. V. Auger[2]) hat ein blaugrünes Salz von der Zusammensetzung:

$$3.5\,Na_2O \cdot Mn_2O_5 \cdot 8H_2O$$

und analog zusammengesetzte Erdalkalisalze dargestellt. Die Existenz solcher Salze und die Erfahrungen, welche die beiden genannten Forscher in ihren Arbeiten niedergelegt haben, sowie die mir von eigenen spektrochemischen Untersuchungen auf diesem Gebiet bekannte Tat-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 381, 448 (1910).

[2]) Compt. rend. d. l'Acad. des sciences **150**, 470 (1910); Zentralbl. 1417, I, (1910).

sache, dass fünfwertige Manganverbindungen erst in viel stärker alkalischen Lösungen beständig werden als die Manganate, begründen seine Annahme als dreiwertiges Anion ausreichend.

Über die energetischen Beziehungen, dieser von Auger mit dem nicht besonders glücklich gewählten Namen „Manganit-Manganate" bezeichneten Verbindungen zu den übrigen Oxydationsstufen des Mangans und über ihre näheren physikalisch-chemischen Eigenschaften werde ich noch Gelegenheit haben ausführlicher zu berichten. Meine bis nun durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen über diesen Gegenstand lassen es mit grosser Wahrscheinlichkeit vermuten, dass wir es hier nicht mit einer Doppelverbindung von vier- und sechswertigem Mangan, sondern mit einer selbständigen Oxydverbindung des fünfwertigen Mangans zu tun haben, deren Existenz bereits A. Werner[1]) vorausgesehen hat.

Zur Erklärung des kinetischen Verlaufes eines Reduktionprozesses von Permanganat wurde die indermediäre Bildung fünfwertiger Manganverbindungen von Just und Kauko[2]) bei der Untersuchung der Reaktion Wasserstoff-Permanganat herangezogen. Die Verfasser halten einen spontanen Zerfall derselben unter Sauerstoffentwicklung für wahrscheinlich, eine Annahme, die für unsere Reaktion nicht in Betracht kommen kann.

Die Konstitution des fünfwertigen Mangans macht es vielmehr wahrscheinlich, dass, analog wie beim Manganat, eine Spaltung des ersteren in saurer, neutralar und auch noch alkalischer Lösung nach den Gleichungen:

$$2\,MnO_4''' + 8\,H^{\cdot} = Mn^{\cdot\cdot} + MnO_4' + 4\,H_2O$$

bzw.

$$2\,MnO_4''' + 4\,H_2O = MnO_4'' + Mn(OH)_4 + 4\,OH'$$

eintritt, da man annehmen kann, dass die fünfwertige Manganverbindung unter diesen Umständen ein noch höheres Oxydationspotential haben muss als das Manganat.

Es ist anzunehmen, dass diese oben beschriebene Spaltung auch vor sich geht, wenn ein oxydierbares Anion, wie das Formiation zugegen ist. Dass dies tatsächlich der Fall ist, zeigt nachstehend angeführter Versuch. Fügt man zu einem Überschuss von etwa zweifach normaler Ameisensäure eine schwach alkalische Lösung von

[1]) Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, 2. Auflage, 23 (1909).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 601 (1911).

Manganit-Manganat und Manganat (reines Manganit-Manganat ist erst in sehr stark alkalischen Lösungen beständig), so zeigt sich nahezu momentan das Auftreten von Permanganat. Gleichzeitig entsteht ein Manganikomplex und die Lösung trübt sich nach einigen Sekunden unter Ausscheidung von Mangansuperoxydhydrat. Die Reaktion verläuft dann auch langsam zu Ende.

Nach dem bisher Gesagten lässt sich der Verlauf der Reaktion am Beginn der Einwirkung von Permanganat auf Ameisensäure durch folgende Gleichungen beschreiben:

$$2(MnO_4' + HCO_2' = MnO_4'' + CO_2 + H') \quad . \quad . \quad . \quad \text{wird gemessen,}$$

$$2MnO''' + 8H' = MnO_4' + Mn'' + 4H_2O) \quad . \quad . \quad \text{unmessbar rasch.}$$

Die Annahme einer Teilreaktion:

$$2MnO''' + HCO_2' + 7H' = 8Mn(OH)_4 + CO_2 \quad . \quad . \quad \text{unmessbar rasch,}$$

hat infolge der beobachteten Entstehung eines Manganikomplexes in der ersten Phase der Reaktion, wenig Wahrscheinlichkeit für sich. Die Rückbildung des Permanganates hat keinen Einfluss auf die Reaktionsordnung.

Diese Art der Formulierung der am Beginn der Reaktion sich abspielenden Vorgänge erklärt gleichzeitig auch die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Wasserstoffionenkonzentration, wie sie die Versuche 1 bis 4 zeigen. Infolge des Kaliumhydroxydzusatzes wird die Konzentration der freien Formiationen und damit auch die Geschwindigkeit der gemessenen Reaktion erhöht.

Das bei jedem einzelnen Versuch konstatierbare intermediäre Auftreten von Manganiionen bzw. Manganikomplexen ist die Ursache von Störungen, die sich hauptsächlich in dem anfänglichen Ansteigen der Geschwindigkeitskonstanten äussern. Infolge seines Primäroxydcharakters, wirkt das Manganiion stärker und rascher oxydierend auf die Ameisensäure ein, als das Permanganat selbst und bewirkt durch den so stattfindenden vermehrten Umsatz, die Anfangsbeschleunigung der Reaktion. Für den Ablauf der Gesamtreaktion unter den bis nun eingehaltenen Versuchsbedingungen, hat die Teilreaktion:

$$2Mn'' + HCO_2' = 2Mn'' + H' + CO_2$$

nur untergeordnete Bedeutung. Die dadurch bedingte Störung tritt aber sofort hervor, wenn man durch grosse Verdünnung, niedrige Temperatur und geringe Formiationenkonzentration dafür sorgt, dass die primäre Oxydation der Ameisensäure durch das Permanganat selbst

sehr langsam verläuft und wenn durch sehr geringen Neutralsalzgehalt des Reaktionsgemisches die hydrolytische Ausscheidung von Mangansuperoxydhydrat und damit auch die Störung und Verschiebung des Gleichgewichtes:

$$2\,Mn^{\cdot\cdot} = Mn^{\cdot\cdot} + Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$$

zu Gunsten der ständigen Nachbildung des letzteren möglichst vermieden wird. Dies zeigt Tabelle 8.

Tabelle 8.

0.001 Mole MnO_4', 0,0025 Mole HCO_2', $\cdot\ t = 15.2°$.

ϑ	x	k_2	k_2'
2.0	1.41	15.7	15 9
4.0	2.93	16.9	17.3
6.0	4.26	16.7	17.6
10.0	6.69	16 9	17·9
15.0	9 51	17.3	19.0
20.0	12.00	17.5	20.0
25.0	14.28	17.9	21.4
30.0	16.33	18.2	22.6
35.0	18.08	18.4	24.0
40.0	19.65	18.5	25.5
50.0	22.21	18.5	28.8
60 0	23.98	18.0	31.8
80.0	26.40	16.6	41.2
100.0	27.57	14.8	63.9
120.0	28.10	12.9	
150.0	28.30	10.8	
270.0	28.79	6.1	

Die intermediäre Entstehung von Manganiionen ist vor allem auf zwei Umstände zurückzuführen. Sie bilden sich sowohl durch Zersetzung des fünfwertigen Mangans als auch durch eine Reaktion zwischen Permanganat und Manganoionen. Die letzteren wieder entstehen im Laufe der Reaktion teils durch die Reduktion des Mangansuperoxydhydrates, teils durch Spaltung der Manganiionen nach der Gleichung:

$$2\,Mn^{\cdot\cdot} + 4\,H_2O = Mn^{\cdot\cdot} + Mn(OH)_4 + 4\,H^{\cdot}$$

und wohl nur zum geringsten Teile durch den Verlauf der Teilreaktion:

$$2\,Mn^{\cdot\cdot} + HCO_2' = 2\,Mn^{\cdot\cdot} + CO_2 + H^{\cdot}.$$

Durch Skrabals bereits ofter erwähnte Arbeiten, sowie in neuerer Zeit durch Müller und Koppe[1]) wurde es wahrscheinlich gemacht,

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **68**, 160, (1910); weitere Literaturangaben ebendort.

dass die Reaktion:

$$2MnO_4' + 3Mn'' + 12H_2O = 5Mn(OH)_4 + 4H^{\cdot}$$

unter intermediärer Bildung von dreiwertigem Mangan stufenweise verläuft. Ich habe mit J. Obrist[1]) vor kurzem gezeigt, dass die erste Teilreaktion nach der Gleichung:

$$MnO_4' + 4Mn'' + 8H^{\cdot} = 5Mn'' + 4H_2O$$

quantitativ verläuft, wenn man durch einen reichlichen Überschuss an stark komplexbildenden Anionen, z. B. Fluorionen dafür sorgt, dass das gebildete Manganiion durch Eintrit in einen, unter den dort angegebenen Versuchsbedingungen beständigen Komplex, stets sofort nach seiner Entstehung aus der Reaktion genommen wird. Durch eine solche komplexbildende Wirkung zahlreicher Anionen treten bei den üblichen Manganbestimmungen mitunter bedeutende Störungen auf, worauf besonders Deiss[2]) sowie auch Müller und Koppe[3]) hingewiesen haben. Bei unserer Reaktion sind alle Bedingungen für einen raschen aber durch die, wenn auch nur in geringem Masse komplexbildenden Formiationen gestörten Verlauf der Guayardschen Reaktion gegeben, die in der ersten raschen Periode der Gesamtreaktion vor sich gehen muss. Der Verlauf der Oxydation der gebildeten Manganoionen durch Permanganat, wird daher in 2 Stufen nach den Gleichungen:

$$2(MnO_4' + 4Mn'' + 8H^{\cdot} = 5Mn'' + 4H_2O)$$
$$5(2Mn'' + 4H_2O = Mn(OH)_4 + Mn'' + 4H^{\cdot})$$

zu formulieren sein.

Eine Untersuchung der, in der zweiten Phase der Gesamtreaktion herrschenden Geschwindigkeitsverhältnisse verspricht keinen Erfolg. Die Reaktion:

$$Mn(OH)_4 + 3H^{\cdot} + HCO_2' = Mn'' + CO_2 + 4H_2O$$

verläuft bei dieser geringen Wasserstoffionenkonzentration äusserst langsam und hat man es ausserdem hier mit einem heterogenen System zu tun, was exakte Beobachtungen noch besonders erschwert.

Aus den Untersuchungen dagegen, die Tower[4]), Smith[5]) und Inglis[6]) über die elektrolytische Reduktion des Mangansuperoxydes in

[1]) Monatsh. f. Chemie **41**, 555 (1920).
[2]) Chem.-Ztg. **34**, 237 (1910).
[3]) Loc. cit.
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **18**, 17 (1895); **21**, 90 (1896); **32**, 566 (1900).
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **21**, 93 (1896).
[6]) Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 226 (1903).

schwach saurer Lösung durchgeführt haben, folgen eine Reihe für den Verlauf unserer Reaktion wichtige Schlüsse. Bei diesen Untersuchungen ergab sich das Resultat, dass die elektrolytische Mangansuperoxydreduktion nach folgender Gleichung verläuft:

$$MnO_2 + 4H^{\cdot} = Mn^{\cdot\cdot} + 2H_2O + 2\oplus.$$

Es fallen nämlich die Potentialwerte an einer, mit Mangansuperoxyd überzogenen, unangreifbaren Elektrode, die in schwach angesäuerte Manganosalzlösung taucht mit sinkender Wasserstoffionenkonzentration viermal so stark als sie bei äquivalentem Ansteigen der Manganoionenkonzentration sinken. Tower[1]) konnte feststellen, dass bei der Anwendung von Ameisensäure sich sofort erhebliche Störungen zeigen, die auf den Verlauf der Reaktion:

$$MnO_2 + 3H^{\cdot} + HCO_2^{-} = CO_2 + 2H_2O + Mn''$$

zurückzuführen waren. Diese Störungen traten besonders deutlich in sehr verdünnten Lösungen auf, was einerseits auf die Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration, andererseits auf den vermehrten Gehalt der Lösung an reaktionsfähigen Formiationen zurückzuführen ist. Nach den Resultaten dieser Versuche und nach dem, was durch die Skrabalschen Untersuchungen über die Oxydationswirkung von Mangansuperoxydkomplexen bekannt geworden ist, kann wohl kein Zweifel obwalten, dass die Ionen des vierwertigen Mangans es sind, die die Oxydation ausüben.

Analog wie für die elektrochemische Reduktion des Mangansuperoxydes die Gleichungen:[2])

$$MnO_2 + 4H^{\cdot} = Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2H_2O$$
$$Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} = Mn^{\cdot\cdot} + 2\oplus$$

gelten, wird der Vorgang der Mangansuperoxydhydratreduktion durch Ameisensäure in schwach saurer Lösung durch die Gleichungen:

$$Mn(OH)_4 + 4H^{\cdot} = Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4H_2O \quad \ldots \text{ Gleichgewicht,}$$
$$Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + HCO_2^{-} = Mn^{\cdot\cdot} + CO_2 + H^{\cdot} \quad \ldots \text{ wird gemessen,}$$

darzustellen sein.

Inwieweit die zweite der obigen Reaktionen noch in Teilvorgänge zu zerlegen ist, und welcher derselben ihre Ordnung und ihren Verlauf im wesentlichen bestimmt, kann auf Grund des Vorangeführten nicht entschieden werden. Die besonderen Verhältnisse, die hier obwalten und die Schwierigkeiten, die sich dadurch einer exakten Untersuchung

[1]) Loc. cit. **18**, 31, 32.

[2]) Abbeg: Handb. d. anorg. Chemie, Bd. IV/2, 827 (1913).

entgegenstellen, machen die Vornahme eigener Untersuchungen notwendig, die zu einem späteren Zeitpunkt durchgeführt werden sollen.

Der Temperaturkoeffizient der Reaktion:

$$MnO_4' + HCO_2' = MnO_4''' + H' + CO_2$$

ergibt sich aus nachstehenden 2 Versuchen.

Tabelle 9.

$0{\cdot}001\,MnO_4'$, $0{\cdot}0075\,HCO_2'$, $t = 15{\cdot}3°$.

ϑ	x	k_2	k_2'
1.0	1.28	9.4	9.5
2.0	2.46	9.3	9.4
3.0	3.71	9.4	9.7
4.0	4.82	9.4	9.7
5.0	5.96	9.4	9.9
6.0	7.09	9.5	10.1
7.0	8.30	9.6	10.5
8.0	9.22	9.6	10.5
10.0	11.15	9.6	10.7
12.0	12.91	9.5	11.0
15.0	15.13	9.4	11.2
20.0	18.44	9.2	11.9
25 0	21.05	8.9	12.6
30 0	23.04	8.4	13.3
40.0	25.71	7.6	15.1
60.0	28.04	5.9	
80.0	28.83	4.7	
100.0	29.09	3.8	

Tabelle 10.

Konzentration wie in Tab. 9, $t = 24{,}7°$.

ϑ	x	k^2	k_2'
1.0	2.21	16.5	16.8
2.0	4.37	16.9	17.5
3.0	6.36	16.8	17.8
4.0	8.31	17.1	18.4
5.0	9.97	17.1	18.6
6.0	11.72	17.0	19.2
7.0	13.31	17.1	19.8
8.0	14.67	16.9	20.0
9.0	16.02	16.9	20.5
10.0	17.25	16.8	21.0
12.0	19.40	16.4	21.9
15.0	22.10	15.9	23.7
21.0	25.52	14.3	27.8
25 0	26.87	12.9	32.6
30.0	27.94	11.7	
40.0	28.93	9.4	
60.0	29.33	6.4	
80.0	29.47	4.9	

Rechnet man denselben aus den k_2-Werten für eine Temperaturdifferenz von 10°, so ergibt sich der Wert **1.86** und aus den k_2'-Werten gerechnet **1.93**. Als vollständig exakt können diese Werte, infolge der mannigfaltigen in den Geschwindigkeitskonstanten deutlich ausgeprägten Störungen natürlich nicht gelten, doch dürfte der erste Wert dem wahren Temperaturkoeffizienten sehr nahe kommen.

Als Resultat der durchgeführten Versuche und unter Berücksichtigung der, im Laufe der Arbeit angeführten, bereits bekannten Tatsachen ergibt sich folgendes, für die Permanganatreduktion durch Ameisensäure in schwach saurer Lösung gültiges Schema:

1. $2(MnO_4' + HCO_2' = MnO_4''' + H' + CO_2)$ . . . . . messbar langsam,
2. $2\,MnO_4''' + 8\,H' + 5\,HCO_2' = MnO_4' + Mn(HCO_2)_5'' + 4H_2O$ momentan,
3. $Mn(HCO_2)_5'' = Mn^{\cdot\cdot} + 5\,HCO_2'$ . . . . . Gleichgewicht,
4. $2\,Mn^{\cdot\cdot} + HCO_2' = 2\,Mn^{\cdot\cdot\cdot} + H' + CO_2$ . . . . . rascher als 1.)
5. $2(2\,Mn^{\cdot\cdot} + 4\,H_2O + = Mn^{\cdot\cdot} + Mn(OH)_4 + 4\,H')$ . . . . unmessbar rasch,
6. $MnO_4' + 4\,Mn^{\cdot\cdot} + 8\,H' = 5\,Mn^{\cdot\cdot\cdot} + 4\,H_2O)$ . . . . . unmessbar rasch,
7. $2(Mn(OH)_4 + 4\,H' = Mn^{\cdot\cdot\cdot} + 4\,H_2O)$ . . . . . Gleichgewicht,
8. $2(Mn^{\cdot\cdot\cdot} + HCO_2' = Mn^{\cdot\cdot} + H' + CO_2)$ . . . . . sehr langsam.

Addiert man diese Gleichungen, so resultiert die Bruttogleichung der Permanganatreduktion durch Ameisensäure, welche lautet:

$$2\,MnO_4' + 11\,H' + 5\,HCO_2' = 2\,Mn^{\cdot\cdot} + 5\,CO_2 + 8\,H_2O.$$

Zum Ablauf der Reaktion in den stöchiometrischen Verhältnissen der Bruttogleichung ist es natürlich nicht erforderlich, dass die einzelnen Reaktionen des eben angeführten Schemas tatsächlich in dem Masse quantitativ verlaufen, in welchem sie dort aufgenommen sind. Die vor manchen Gleichungen angegebenen Koeffizienten sollen vielmehr nur andeuten, wie diese einzelnen Teilreaktionen miteinander zusammenhängen.

Sind z. B. die Versuchsbedingungen so gehalten, dass mehr Ameisensäure durch Manganiionen als durch Permanganat direkt oxydiert wird (stark saure Lösung, reich an komplexbildenden Anionen und Manganoionen), so wird eben Reaktion 6 in stärkerem Masse verlaufen als Reaktion 1 bzw. 2 und die dazu erforderliche grössere Menge Manganiionen liefern, welch letztere dann zum grössten Teile nach Reaktion 4 reagieren und jene Menge Ameisensäure oxydieren werden, die nicht mehr durch das Permanganat direkt oxydiert werden kann.

Wird umgekehrt der grösste Teil der Ameisensäure, wie in den von mir durchgeführten Versuchen durch das Permanganat selbst oxydiert, so wird nur eine geringe Menge des letzteren zur Oxydation

von Manganoionen verbleiben. Es werden aber auch infolge des geringeren Ablaufes der Reaktion 4 nur weniger Manganoionen für die Reaktion 6 verfügbar, denn der weitaus grösste Teil der Manganiionen reagiert, wie die Versuche zeigen unter diesen Umständen nach Reaktion 5, die weniger Manganoionen liefert als Reaktion 4.

Zwischen den beiden extremen Fällen, dem Verlauf der Reaktion in stark saurer an komplexbildenden Anionen und Manganoionen reicher Lösung, in welcher, wie bereits erwähnt, die Ameisensäure nahezu nur durch Manganiionen oxydiert wird und dem Verlauf in sehr schwach saurer Lösung, in der fast ausschliesslich Permanganat und Mangansuperoxydionen die Ameisensäure oxydieren, gibt es eine ununterbrochene Reihe von Übergängen. Soweit es die Anwendung der hier massgebenden qualitativen Gesetzmässigkeiten, das sind Ostwalds Stufenregel und das Skrabalsche Regulierungsgesetz gestattet, hat schon der Letztgenannte mit Erfolg es versucht, vom Standpunkte der Primäroxydtheorie die hier massgebenden Einflüsse zu untersuchen und ihre Wirkung festzulegen. Die vorliegende Arbeit hat es unternommen, die Reaktionsordnung, das Geschwindigkeitsgesetz und die Temperaturabhängigkeit der Permanganatreaktion durch Ameisensäure in schwach saurer von fremden Anionen freier Lösung festzulegen und ein möglichst alle Einflüsse berücksichtigendes Schema für diesen Fall aufzustellen, welches in einigen Punkten mit dem Skrabalschen übereinstimmt, jedoch den Reaktionsverlauf genauer als dieses charakterisiert.

Um einen noch näheren Einblick in die hier herrschenden Verhältnisse zu erlangen, wird es notwendig sein, neben den bisher durchgeführten Messungen der Abnahme des Gesamtoxydationswertes der Lösung noch Konzentrationsänderungen des Permanganates selbst und womöglich auch solche der Wasserstoffionen im Laufe der Reaktion zu messen. Nur dadurch kann man hoffen, zur Aufstellung eines, für die Gesamtreaktion als solche massgebenden Geschwindigkeitsgesetzes zu gelangen. Dies soll zu einem späteren Zeitpunkt auch versucht werden. In einer folgenden Abhandlung werde ich zeigen, welche Änderungen und Vereinfachungen das hier aufgestellte Schema in neutraler Lösung erfährt.

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, dem Vorstande dieses Institutes, meinem verehrten Lehrer Herr Prof. Dr. Karl Frenzel für das fördernde Interesse, das er mir bei der Durchführung dieser Arbeit entgegengebracht hat, meinen herzlichsten Dank zu sagen.

Beziehungen der Molekularrefraktion zu anderen Eigenschaften.

von

W. Herz.

(Eingegangen am 16. 11. 21.)

Vor einigen 20 Jahren hat D. Berthelot[1]) abgeleitet, dass das Molekelgewicht M bei nicht assoziierten Flüssigkeiten aus der kritischen Temperatur T_k, dem kritischen Druck p_k sowie der Dichte d bei einer beliebigen Temperatur T nach der Gleichung

$$M = 11{\cdot}4\, d \frac{T_k}{p_k\left(2 - \frac{T}{T_k}\right)}$$

berechnet werden kann. Für den Siedepunkt geht diese Formel unter Berücksichtigung der Tatsache, dass sehr angenähert das Verhältnis der Siede- zur kritischen Temperatur 0·67 ist, in

$$M = 11{\cdot}4\, d_s \frac{T_k}{p_k(2 - 0{\cdot}67)} = 9\, d_s \frac{T_k}{d_k}$$

über (d_s Dichte beim Siedepunkte). Da man nach Guye bekanntlich die Molekularrefraktion MR etwa gleich $1{\cdot}8\frac{T_k}{p_k}$ setzen kann, so folgt

$$M = 5\, d_s MR$$

oder

$$\frac{M}{d_s} = 5\, MR.$$

Das Molvolum beim Siedepunkte ist also das Fünffache der Molekularrefraktion.

[1]) Compt rend. **128**, 606 (1899).

Zur Prüfung der Richtigkeit dieser Beziehung habe ich die in den Landolt-Börnstein-Rothschen Tabellen angegebenen Werte der Molekularrefraktion für die *D*-Linie benutzt.[1])

	M	d_s	$\frac{M}{d_s}$	$5\,MR$
Äthylformiat	74	0·8730	84·7	90·05
Äthylpropionat	102	0·7962	128·1	134·20
Amylacetat	130	0·7429[2])	175·0	181·00
Methylpropionat	88	0·8408	104·7	110·65
Oktan	114	0·6108	186·6	195·80
Propylacetat	102	0·7917	128·8	134·90
Äthylacetat	88	0·8300	106·0	111·90
Hexan	86	0·6112	140·7	149·40
Äthyläther	74	0·6956	106·4	112·60
Pentan	72	0·6082	118·4	126·65
Buttersäure	88	0·8141	108·1	110·80
i-Butylformiat	102	0·7784[2])	131·0	135·90
Propylalkohol	60	0·7353	81·6	87·70
Methylpropylketon	86	0·7257	118·5	126·00
Äthyljodid	156	1·8110	86·1	121·45
Chloroform	117·4	1·4081	83·4	107·00
Benzol	78	0·8145	95·8	130·90
Toluol	92	0·7780	118·3	155·30
m-Xylol	106	0·7572	140·0	179·50
Mesitylen	120·1	0·7372	162·9	203·05
Cymol	134	0·7248	184·9	225·90
Anisol	108	0·8607	125·5	165·00
Chlorbenzol	112·5	0·9834	114·4	155·70
Brombenzol	157	1·3070	120·0	170·15
Jodbenzol	204	1·5627	130·5	195·70
Anilin	93	0·8736	106·4	152·90
Pyridin	79	0·8824	90·0	120·35
Piperidin	88·10	0·7801	112·9	133·40
Thiophen	84	0·9874	85.1	121·50
Kohlenstofftetrachlorid	153·8	1·4834	103.7	132·55
Schwefelkohlenstoff	76	1·2234	62·1	105·90
Schwefeldioxyd	64	1·461	43·8	57·30
Zinntetrachlorid	260·5	1·9725	132·1	161·55

Die Beziehung stimmt sehr gut bei den einfachen aliphatischen Stoffen; dagen treten bei den halogenierten und den aromatischen, den

[1]) Über die Berechtigung dieser Wahl vgl. Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 590/91 (1910).

[2]) Nicht ganz sicher.

heterozyklischen und den anorganischen Verbindungen erhebliche Unterschiede auf. Bei einigen von ihnen ist sicherlich Assoziation als Ursache der Differenz mitbeteiligt. Überhaupt sind aber auch Abweichungen zu erwarten, da ja die Guyesche Relation nur einen Durchschnittswert repräsentiert und anderseits die Auswertung der MR-Werte für das Molvolum ganz allgemein grossen Schwierigkeiten begegnet.

Dass die hier behandelte Beziehung aber mit anderen theoretischen Überlegungen entsprechender Art im Zusammenhang steht, geht aus den folgenden Betrachtungen hervor. Vor kurzem konnte ich darauf hinweisen[1]), dass alle normalen Flüssigkeiten beim Siedepunkte den gleichen Brechungsquotienten besitzen müssten, den ich für die D-Linie zu $n_s = 1{\cdot}335$ ermittelte. Ein ähnliches Resultat ergibt sich hier. Wird die obige Schlussformel ausführlich geschrieben, so ist

$$\frac{M}{d_s} = 5\frac{n_s^2 - 1}{n_s^2 + 2}\frac{M}{d_s}$$

woraus sich nach Kürzung von M und d_s der Brechungsquotient n_s zu 1·323 berechnet, was mit dem zuvor angegebenen Werte nahe übereinstimmt.

Weiterhin habe ich abgeleitet[2]), dass zwischen der Molekularrefraktion, der Siedetemperatur T_s, der kritischen Dichte d_k und der molekularen Siedepunktserhöhung c die Gleichung

$$MR = \frac{0{\cdot}9c}{d_k T_s}$$

gilt. Wird statt MR der fünfte Teil des Siedepunktsmolvolums eingesetzt und für d_k der Wert d_s:2·66 (Lorenz[3])) eingeführt, so resultiert

$$M = \frac{11{\cdot}97c}{T_s}.$$

Ich habe diese Gleichung bei allen anorganischen und organischen Stoffen durchgerechnet, für welche in den Landolt-Börnstein-Rothschen Tabellen c angegeben ist, und innerhalb 10 bis 20 Prozent stimmen die derart ermittelten Molekelgewichte mit den richtigen überein. Um Platz zu sparen, will ich hier nur eine kleine beliebig herausgegriffene Auswahl meiner Zahlen anführen

[1]) W. Herz, Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 175 (1921).
[2]) W. Herz, Zeitschr. f. Elektrochem. **27**, 323 (1921).
[3]) Zeitschr. anorg. u. allgem. Chemie **94**, 240 (1916).

	c	T_s	$M_{ber.}$	$M_{gef.}$
Schwefelkohlenstoff . .	2370	319·2	88·9	76
Äthylenchlorid	3120	355·3	105	95
Äthyljodid	5010	345·2	173·7	156
Äthylrhodanid	2640	403·5	78·3	73
Methylsulfid	1850	310·5	71·3	62
Äthylformiat	2180	326·8	79·8	74
Cyclohexan	2750	354·5	92·9	84
Anilin	3220	457	84·3	93
Fenchon	5940	465·5	152·7	152
Chlor	1650	239·4	82·5	71
Phosphortrichlorid . . .	4660	348	160·3	137·4
Schwefelwasserstoff . .	630	212·8	35·4	34
Bromwasserstoff . . .	1500	204·3	87·8	81

In einer früheren Abhandlung von mir[1]) findet sich die Angabe, dass der Molekeldurchmesser ϱ in Zentimetern aus der Gleichung

$$\varrho = \frac{1}{10}\left(\frac{M}{d_s}\right)^{1/3} \frac{0{\cdot}00102}{42700}$$

bestimmbar ist. Nach dem Ergebnis dieser Arbeit kann dafür geschrieben werden

$$\varrho = \frac{1}{10}\,(5\,MR)^{1/3}\,\frac{0{\cdot}00102}{42700}\,.$$

Die nachfolgende kurze Zusammenstellung zeigt die Brauchbarkeit der letzten Formel, indem einerseits die Molekeldurchmesser die richtige Grössenordnung und dann auch die Regelmässigkeit[2]) aufweisen, dass sie in jeder homologen Reihe mit steigendem Molekelgewicht wachsen.

	$5\,MR$	ϱ		$5\,MR$	ϱ
Äthylformiat . .	90·05	$1{\cdot}07\cdot10^{-8}$	Oktan	195·80	$1{\cdot}39\cdot10^{-8}$
Äthylacetat . . .	111·90	$1{\cdot}15\cdot10^{-8}$	Benzol	130·90	$1{\cdot}22\cdot10^{-8}$
Äthylpropionat .	134·20	$1{\cdot}22\cdot10^{-8}$	Toluol	155·30	$1{\cdot}28\cdot10^{-8}$
Pentan	126·65	$1{\cdot}20\cdot10^{-8}$	*m*-Xylol . . .	179·50	$1{\cdot}35\cdot10^{-8}$
Hexan	149·40	$1{\cdot}27\cdot10^{-8}$			

In derselben Abhandlung benutzte ich zur Berechnung des Binnendruckes B (in Atmosphären) die Oberflächenspannung beim Siede-

[1]) W. Herz, Zeitschr. f. Elektrochem. **27**, 25 (1921).
[2]) W. Herz, Zeitschr. f. Elektrochem. **21**, 375 (1915).

punkt (γ_s)

$$B = \frac{10\gamma_s}{\left(\frac{M}{d_s}\right)^{1/3}} \frac{42700}{1033}$$

wofür

$$B = \frac{10\gamma_s}{(5MR)^{1/3}} \frac{42700}{1033}$$

gesetzt werden kann.

	γ_s	B		γ_s	B
Äthylformiat . . .	18·64	1720	Oktan	11·60	826
Äthylacetat . . .	16·32	1400	Benzol	20·28	1650
Äthylpropionat . .	15·25	1230	Toluol	17·89	1380
Hexan	13·6	1060	*m*-Xylol	16·56	1210

Die Werte für B sind in Übereinstimmung mit den Werten, wie sie früher nach Stefan[1]) berechnet worden sind.[2])

Die für die kritische Temperatur umgeschriebene Troutonsche Gleichung lautet

$$\frac{ML}{T_k} = 14{\cdot}7$$

wobei L die Verdampfungswärme pro Gramm beim Siedepunkte bedeutet.

Wird hiermit die Guyesche Beziehung zwischen der Molekularrefraktion und dem kritischen Koeffizienten

$$MR = 1{\cdot}8\,\frac{T_k}{p_k}$$

kombiniert, so ist

$$\frac{ML}{MR} = 8p_k$$

oder der Quotient aus molekularer Verdampfungswärme und Molekularrefraktion ist gleich dem achtfachen Werte des kritischen Druckes. Walden[3]) hat in seinen gross angelegten Untersuchungen über die Zusammenhänge der physikalischen Eigenschaften von Flüssigkeiten aufgefunden, dass

$$\frac{ML}{MR} = \text{konst.} = \text{ca. } 310$$

[1]) Wied. Ann. **29**, 655 (1886).
[2]) Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 385 (1908).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 598 (1910).

sein soll. Diese beiden Ausdrücke widersprechen sich nun in vielen Fällen aber keineswegs so sehr, als es auf den ersten Blick den Anschein hat. Wenn man nämlich die Reihe der bekannten kritischen Drucke durchgeht, so findet man, dass sie meistens nicht allzusehr schwanken und sehr häufig zwischen 25 und 40 Atmosphären liegen. Der achtfache Wert hiervon (200 bis 320) zeigt ja gewiss eine grosse Differenz, aber wenn wir einen Durchschnittswert annehmen, werden

	ML	MR	$\frac{ML}{MR}$	$8p_k$
Äthylacetat	7760	22·38	347	304·0
Äthyläther	6260	22·52	278	284·9
Äthylbenzol	8140	35·97	226	304·8
Äthylbutyrat	8290	31·47	263	241·9
Äthylformiat	6980	18·01	387	374·1
Äthylidenchlorid	6630 (?)	21·17	313	400·0
Äthylpropionat	7900	26·84	295	265·4
Anilin	10600	30·58	347	418·8
Anisol	8800	33·00	267	330·0
Argon	1521	4·13	368	384
Benzol	7350	26·18	273	383·2
Benzonitrit	9040	31·56	287	332·8
Brombenzol	8800	34·02	259	357·1
i-Butylformiat	7850	27·18	288	306·3
Chlorbenzol	8350	31·38	266	357·1
Tetrachlorkohlenstoff	7140	26·51	269	359·8
Chloroform	6970	21·40	326	439·2
Diäthylamin	6650	24·23	274	320·0
Dimethylanilin	9810	40·79	240	286·4
Dimethyl-*o*-toluidin	9490 (?)	44·69	212	246·4
Diisopropyl	6562	29·88 (?)	220	245·9
Dipropylamin	7654 (?)	33·53	228	248
Hexan	6840	29·88	228	237·0
Jodbenzol	9430	39·14	291	357·1
Krypton	2240	6·22	361	434·4
Mesitylen	8940	40·61	220	265·6
Methylacetat	7180	18·11	396	370·6
Pentan	6183	25·33	244	264·3
Piperidin	7567	26·68	283	367·2
Propylbenzol	8620	40·39	213	258·4
Stickstoff	1336	4·58	292	264
Toluol	7940	31·06	256	332·8
Xenon	3316	10·1	328	457·6
o-Xylol	8750	35·74	245	295·2
Zinntetrachlorid	7960	35·04	227	295·6

tatsächlich sehr oft die Quotienten aus molekularer Verdampfungswärme und Molekularrefraktion nicht übermässig von diesem abweichen, was der Waldenschen Forderung entspricht. Anderseits gilt die Guyesche Regel, von der ich ausgegangen bin, nur in grossen Zügen, so dass auch meine Forderung nur in grober Annäherung gelten kann. Aus der vorstehenden Zusammenstellung ist zu ersehen, in wie weit die Waldensche Regel und meine Ableitung zutreffen.

Man wird sagen dürfen, dass sowohl die Beziehung von Walden wie von mir sich von den tatsächlichen Ergebnissen nicht zu stark entfernt: Die Werte unter $\frac{ML}{MR}$ zeigen zweifellos eine Neigung zur Konstanz, andererseits stimmen die Quotienten und die Grössen von $8p_k$ innerhalb gewisser Grenzen — bald besser und bald weniger gut — zusammen.

Ich möchte aber hervorheben, dass es Fälle gibt, wo die Waldensche Regel versagt, während die meinige noch leidlich zutrifft; das sind Beispiele, wo der Quotient $\frac{ML}{MR}$ im Vergleich zu den bisherigen Angaben viel zu gross oder zu klein ausfällt, während seine angenäherte Gleichheit mit $8p_k$ deutlich zu erkennen ist.

	ML	MR	$\frac{ML}{MR}$	$8p_k$
Ammoniak	5810	5·55	1047	904·0
Chlorwasserstoff . . .	3500	6·87	518	652·0
Cymol	8890	45·18	197	228·8
Diisobutyl	7780	39·16 (?)	199	196·4
Oktan	8120	39·16	207	197·2
Sauerstoff	1630	4·00	407	406·4
Schwefeldioxyd	6160	10·16	606	626·0

Besonders auffällig ist diese Übereinstimmung deswegen, weil die von mir vorausgesetzte Troutonsche Regel sicher nicht bei allen Stoffen als gut zutreffend gelten kann. Selbst beim Helium, wo die Troutonsche Regel bekanntlich vollständig versagt, ist eine schwache Andeutung an den Zusammenhang von $\frac{ML}{MR}$ mit dem kritischen Druck noch vorhanden, während die andere Beziehung gar nicht mehr anwendbar ist.

Helium: ML 20·46 MR 0·519 $\frac{ML}{MR}$ 39·4 $8p_k$ 20·0

Dagegen stimmt die Regel von Walden besser in dem folgenden Falle:

Schwefelkohlenstoff: ML 6600 MR 21·18 $\frac{ML}{MR}$ 311·8 p_k 583·2,

während beim

Äthylenbromid ML 8230(?) MR 26·99 $\frac{ML}{MR}$ 209 $8p_k$ 564·8 und beim

Schwefelwasserstoff „ 4497 „ 8·83 „ 510 „ 714·8

beide Forderungen nicht passen.

Zu einer weiteren Beziehung zwischen MR und p_k bin ich schliesslich noch durch die folgende Überlegung mit Zuhilfenahme des Ausdehnungskoeffizienten gekommen. Bekanntlich kann dieser (bei 20° mit k_{20} bezeichnet) durch die kritische Temperatur ausgedrückt werden[1]:

$$k_{20} = \frac{1}{2T_k - 293},$$

was zusammen mit der Guyeschen Formel zu

$$\frac{MR \cdot p_k}{\left(\frac{1}{k_{20}} + 293\right)} = \text{konst.} \quad (0\cdot9)$$

führt. Auch diese Gleichung ist mit wesentlicher Annäherung richtig.

	p_k	k_{20}	MR	Konst.
Schwefelkohlenstoff	72·9	0·001218	21·18	1·38
Zinntetrachlorid	36·95	0·001195	35·04	1·15
Pentan	33·04	0·001608	25·33	0·91
Benzol	47·9	0·001237	26·18	1·14
Diisopropyl	30·74	0·001406	29·88 (?)	0·91
Toluol	41·6	0·001099	31·06	1·08
o-Xylol	36·9	0·000973	35·74	1·00
Cymol	28·6	0·000946	45·18	0·96
Äthylbenzol	38·1	0·000961	35·97	1·04
Anilin	52·35	0·000858	30·58	1·10
Äthylformiat	46·76	0·001417	18·01	0·84
Äthylacetat	38·00	0·001389	22·38	0·84
Äthyläther	35·61	0·001656	22·52	0·89
Methylacetat	46·33	0·001427	18·11	0·84
Kohlenstofftetrachlorid	44·98	0·001236	26·51	1·08
Chloroform	54·9	0·001273	21·40	1·09
Äthylidenchlorid	50·0	0·001321	21·17	1·01

[1] Vgl. z. B. W. Herz, Zeitschr. f. physik. Chemie **97**, 376 (1921); Zeitschr. f. anorg. Chemie **112**, 278 (1920).

Zusammenfassung.

Das Siedepunktsmolvolum ist theoretisch fünfmal so gross wie die Molekularrefraktion, was zur Berechnung des Molekelgewichtes, des Molekeldurchmessers und des Binnendruckes benutzt werden kann. In vielen Fällen ist der Quotient aus molekularer Verdampfungswärme beim Siedepunkte und Molekularrefraktion nahe gleich dem achtfachen Werte des kritischen Druckes. Die Brauchbarkeit dieser Beziehung wurde mit einer Regel von Walden verglichen. Zwischen Ausdehnungskoeffizient, Molekularrefraktion und kritischem Druck besteht ein konstanter Zusammenhang.

Breslau, Universität, Physikalisch-chemische Abteilung,
14. November 1921.

Über die Bildung und Hydrolyse von Laktonen. II.

Von

Anton Kailan.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität in Wien.

(Eingegangen am 22. 11. 21.)

Eine vor etwa zwei Jahren durchgeführte Nachrechnung[1]) der seinerzeit von P. Henry[2]) über die Geschwindigkeit der Laktonisierung der γ-Oxybutter- und der γ-Oxyvaleriansäure ohne fremde Säure sowie mit Essigsäure als Katalysator angestellten Versuche ergab, dass die Koeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit in keinem konstanten Verhältnis zu den jeweiligen scheinbar vorhandenen Wasserstoffionenkonzentrationen standen, aber durchaus kleiner waren als letzteren gemäss Versuchen desselben Autors mit verdünnten Mineralsäuren als Katalysatoren entsprochen hätte. Ich berechnete damals auf Grund der Annahme, dass diese Abweichungen auf Verunreinigungen der von Henry verwendeten Oxysäuren mit von der Darstellung herrührenden wechselnden Mengen von oxysaurem Silber zurückzuführen seien, die jeweilige Konzentration des letzteren bei den Henryschen Versuchen.

Nunmehr hat Herr E. F. Neumann obige Annahme auch experimentell geprüft, um so die Frage zu entscheiden, ob jedes Wasserstoffion unabhängig von seiner Gesamtkonzentration und unabhängig davon, ob es von der zu laktoniserenden Säure oder einer als Katalysator zugesetzten herrührt, die gleiche katalytische Wirkung bei der Laktonbildung besitzt.

Mittlerweile war mir eine schon 1917[3]) veröffentlichte Arbeit von H. S. Taylor und H. W. Close im Original zugänglich geworden, in

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **94**, 111 (1920).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **10**, 96 (1892).
[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 422 (1917).

der die Bildungsgeschwindigkeit von Valerolakton mit Salzsäure von wechselnder Konzentration mit und ohne Zusatz von Chlorkalium, ferner mit Monochloressigsäure mit und ohne Zusatz von monochloressigsaurem Natrium gemessen worden war.

Für Salzsäure als Katalysator wurde dort die katalytische Wirksamkeit der ungespaltenen Molekel (k_m) ungefähr ebensogross gefunden wie die des Wasserstoffions (k_H), wenn man dieses katalytische Verhältnis aus Versuchen mit *HCl* wechselnder Konzentration ohne Zusatz von *KCl* berechnete, dagegen ungefähr dreimal so gross, wenn man es durch Vergleich dieser Versuche mit solchen ermittelte, bei denen neben Salzsäure auch noch Chlorkalium vorhanden war. Dabei wurde allerdings die beschleunigende Wirkung des letzteren nur auf Zurückdrängung der Dissoziation der Salzsäure zurückgeführt und nicht berücksichtigt, dass die katalytische Wirkung der Säuren, wie Arrhenius[1]) bei der Zuckerinversion zeigen konnte, auch durch Neutralsalze, die kein gemeinsames Ion haben, erhöht wird. Taylor und Close schrieben obige Differenz der Unsicherheit bei der Berechnung des Dissoziationsgrades starker Elektrolyte zu und machten daher auch Laktonisierungsversuche mit Monochloressigsäure mit und ohne Zusatz von dessen Natriumsalz, um das k_H in einem Falle ermitteln zu können, wo obige Unsicherheit nicht vorhanden ist. Im Gegensatz zu einer mit denselben Katalysatoren ausgeführten Untersuchung von Dawson und Reimann[2]) über die Umlagerungsgeschwindigkeit bei der Keto-Enol-Tautomerie des Acetons fanden indessen Taylor und Close mit zunehmender Salzkonzentration kein kontinuierliches Ansteigen der durch die berechneten Wasserstoffionenkonzentrationen dividierten Geschwindigkeitskoeffizienten entsprechend einer katalytischen Wirkung der ungespaltenen Monochloressigsäuremolekeln, sondern nur anfangs, später aber ein Absinken dieser Quotienten.

Da dieses Verhalten unverständlich war, veranlasste ich Herrn Neumann, auch darüber einige Versuchsreihen anzustellen.

Es schien ferner wünschenswert, auch die Bildungsgeschwindigkeit des technisch wichtigen Stearolaktons[3]) zu messen. Da aber letzteres in Wasser sehr schwer löslich ist, hatten solche Messungen nur in Alkohol bzw. in Alkoholwassergemischen Aussicht auf Erfolg.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 197 (1899).

[2]) Journ. Chem. Soc. **107**, 1426 (1915).

[3]) Diesbezüglich konnte Herr Neumann erst einige — hier nicht mitgeteilte — Vorversuche in Alkohol-Wassergemischen anstellen. Danach wäre die Bildungsgeschwindigkeit des Stearolaktons wesentlich kleiner als die des Valerolaktons.

Nun liegen aber auch noch keine Daten vor über die Bildungsgeschwindigkeit des Valerolaktons in diesen Medien, ich veranlasste daher Herrn Neumann, auch darüber Versuche anzustellen, deren Ergebnis gleichfalls nachstehend mitgeteilt werden soll.

Bekanntlich ist bei der autokatalytischen Laktonisierung sowie bei der mit schwachen Säuren als Katalysatoren der Reaktionsverlauf wegen der katalytischen Wirksamkeit der Wasserstoffionen, die von der ins Lakton übergehenden Oxysäure herrühren, nicht mehr nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen darstellbar. In meiner oben erwähnten Abhandlung wurde aber aus den dort angeführten Gründen in erster Annäherung doch nach einer solchen Gleichung gerechnet, allerdings unter Berücksichtigung der jeweils vorhandenen mittleren Wasserstoffionenkonzentration und unter Einbeziehung nur solcher Messungen, bei denen der Umsatz noch nicht über die Hälfte vorgeschritten war.

Im vorliegenden Falle war es aber wünschenswert, nicht nach einer solchen Näherungsformel, sondern nach jener Formel zu rechnen, die man unter der Annahme erhält, dass die Reaktionsgeschwindigkeit im ganzen Reaktionsverlauf der jeweilig vorhandenen Wasserstoffionenkonzentration proportional ist.

Bezeichnen k_l und k_s die auf normale Wasserstoffionenkonzentration bezogenen Geschwindigkeitskoeffizienten für die Laktonisierung der Oxysäure bzw. die Hydrolyse des Laktons, α den Dissoziationsgrad, $\varkappa$ die Dissoziationskonstante, a die Mole der anfangs vorhandenen Oxysäure im Liter, x die des nach t Minuten vorhandenen Laktons, so erhalten wir für die Bildungsgeschwindigkeit des letzteren unter der Annahme, dass nur die ungespaltenen Oxysäuremolekeln laktonisiert werden für den Fall der Autokatalyse:

$$\frac{dx}{dt} = k_l \alpha (a - x)^2 (1 - \alpha) - k_s \alpha (a - x) x. \tag{1}$$

Nun ist

$$\frac{\alpha^2 (a - x)}{1 - \alpha} = \varkappa, \tag{2}$$

und da bei den schwachen Säuren, deren Laktonisierung hier untersucht wurde, α neben 1 vernachlässigt werden kann, erhalten wir

$$\alpha = \frac{\sqrt{\varkappa}}{\sqrt{a - x}}, \tag{3}$$

und unter derselben Vernachlässigung für das Gleichgewicht:

$$k_l(a-x) = k_s x, \tag{4}$$

daher

$$\frac{k_l}{k_s} = \frac{x}{a-x} = v. \tag{5}$$

Setzen wir diese Werte in Gleichung (1) ein, so erhalten wir nach Integration zwischen den Grenzen 0 und t

$$k_l + k_s = \frac{1}{t\sqrt{\frac{\varkappa a}{1+v}}} \ln \frac{\left(\sqrt{\frac{a}{1+v}} + \sqrt{a-x}\right)\left(\sqrt{\frac{a}{1+v}} - \sqrt{a}\right)^{1)}}{\left(\sqrt{\frac{a}{1+v}} - \sqrt{a-x}\right)\left(\sqrt{\frac{a}{1+v}} + \sqrt{a}\right)_{1)}}. \tag{6}$$

Sind zu Versuchsbeginn n Mole Lakton zugegen, so erhält man:

$$k_l + k_s = \frac{1}{t\sqrt{\varkappa \cdot \frac{a+n}{1+v}}} \ln \frac{\left(\sqrt{\frac{a+n}{1+v}} + \sqrt{a-x}\right)\left(\sqrt{\frac{a+n}{1+v}} - \sqrt{a}\right)^{2)}}{\left(\sqrt{\frac{a+n}{1+v}} - \sqrt{a-x}\right)\left(\sqrt{\frac{a+n}{1+v}} + \sqrt{a}\right)_{2)}}. \tag{7}$$

Die nach diesen Gleichungen berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten zeigen bei den Neumannschen Messungsreihen sowohl innerhalb der gleichen Versuchsreihen als auch bei verschiedenen Versuchen mit verschiedenen Anfangskonzentrationen der Oxysäure eine befriedigende Übereinstimmung.

Ersteres trifft auch für die Henryschen Versuchsreihen zu mit Ausnahme des Versuchs Nr. 78 (Nr. 22 in meiner Abhandlung), den ich schon seinerzeit als durch andere Fehler entstellt bezeichnete. Dagegen bleiben natürlich bei den verschiedenen Henryschen Versuchen die erwähnten, von mir auf wechselnde Verunreinigung mit Silbersalz zurückgeführten Abweichungen bestehen.

Hat man eine schwache Säure als Katalysator von der Konzentration e, der Dissoziationskonstante $\varkappa'$ und dem Dissoziationsgrade β bei der Gesamtwasserstoffionenkonzentration c_H, sind ferner $a-x$, $\varkappa$ und α die entsprechenden Werte für die Oxysäure unter den gleichen Bedingungen und sind α und β klein gegen 1, so haben wir

$$\frac{dx}{dt} = k_l c_H \cdot (a-x) - k_s c_H \cdot x \tag{8}$$

---

1) Nach Gleichung (6) gibt Versuch 3* 0·145, 0·150, 0·142, 0·143.

2) Nach Gleichung (7) gibt Versuch 6* mit $n = 0{\cdot}2136$ 0·156, 0·152, 0·158, 0·150.

ferner
$$\frac{c_H \cdot \alpha (a-x)}{(1-\alpha)(a-x)} = \varkappa, \tag{9}$$

$$\frac{c_H \cdot \beta \cdot e}{(1-\beta)e} = \varkappa' \tag{10}$$

und wenn α und β gegen 1 vernachlässigt werden,

$$c_H \alpha = \varkappa, \tag{11}$$

$$c_H \beta = \varkappa'; \tag{12}$$

ferner ist

$$c_H = \alpha (a-x) + \beta e. \tag{13}$$

Setzt man für α und β die Werte aus den Gleichungen (11) und (12) ein, so erhält man

$$c_H = \sqrt{(a-x)\cdot\varkappa + e\varkappa'} = \sqrt{\varkappa}\cdot\sqrt{a + \frac{\varkappa'}{\varkappa} - x}. \tag{14}$$

Nach Einsetzung dieses Wertes in die Gleichung (8) und Integration zwischen den Grenzen 0 und t erhält man, wenn wieder

$$\frac{k_l}{k_s} = v$$

gesetzt wird:

$$\left.\begin{aligned} k_l + k_s = {} & \frac{1}{t\sqrt{\frac{a\varkappa}{1+v} + \varkappa' e}} \\ & \cdot \ln \frac{\left(\sqrt{\frac{a}{1+v} + \frac{\varkappa'}{\varkappa} e} + \sqrt{a + \frac{\varkappa'}{\varkappa} e - x}\right)}{\left(\sqrt{\frac{a}{1+v} + \frac{\varkappa'}{\varkappa} e} - \sqrt{a + \frac{\varkappa'}{\varkappa} e - x}\right)} \cdot \\ & \cdot \frac{\left(\sqrt{\frac{a}{1+v} + \frac{\varkappa'}{\varkappa} e} - \sqrt{a + \frac{\varkappa'}{\varkappa} e}\right)}{\left(\sqrt{\frac{a}{1+v} + \frac{\varkappa'}{\varkappa} e} + \sqrt{a + \frac{\varkappa'}{\varkappa} e}\right)} \cdot {}^{1)} \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Hat man eine so grosse Menge einer so starken Katalysatorsäure, dass daneben die Dissoziation der Oxysäure vernachlässigt werden

[1] Nach dieser Gleichung berechnet, ergeben die Henryschen Versuche Nr. 76 und 77, die bis zum halben Umsatze in Tabelle 18 meiner erwähnten Abhandlung mitgeteilt sind, für $k_l + k_s$ 0·109, 0·107, 0·107, 0·107, 0·106 für diesen Bereich und 0·104, 0·103, 0·103 für die in meiner Abhandlung nicht mehr berücksichtigten, weil auf zu weit vorgeschrittenen Umsatz sich beziehenden Bestimmungen. Die Konstanz der $k_l + k_s$ ist also befriedigend.

kann, so erhält man unter der Annahme einer reinen Wasserstoffionenkatalyse bekanntlich für die Laktonisierung:

$$k_l + k_s = \frac{1}{t \cdot c_H} \ln \frac{a}{a - x\left(1 + \frac{k_l}{k_s}\right)} \tag{16}$$

und für die Hydrolyse des Laktons:

$$k_l + k_s = \frac{1}{t \cdot c_H} \ln \frac{a}{a - x\left(1 + \frac{k_s}{k_l}\right)}. \tag{17}$$

In den später mitgeteilten diesbezüglichen Neumannschen Versuchsreihen sind ohne Rücksicht auf die zugesetzten Katalysatormengen zunächst die Koeffizienten $k_1 + k_2$ gerechnet, die bei Annahme einer reinen Wasserstoffionenkatalyse das c_H-fache der obigen Koeffizienten $k_l + k_s$ darstellen.

Ist bei sehr kleiner Katalysatorkonzentration oder bei Versuchen mit schwächeren Säuren als Katalysatoren die Dissoziation der Oxysäure nicht mehr völlig zu vernachlässigen, so kann man doch noch angenähert nach der gleichen Formel rechnen, wenn man die Gesamtkonzentration der Wasserstoffionen $c_H = c'_H + c''_H$ setzt, wobei c'_H die Konzentration der von der Katalysatorsäure, c''_H die der von der Oxysäure herrührenden Wasserstoffionen bedeutet. Ist $\varkappa$ die Dissoziationskonstante der letzteren Säure, a_m ihre mittlere Konzentration in Molen pro Liter und ist ihr Dissoziationsgrad α, zumal bei Anwesenheit der stärkeren Katalysatorsäure, neben 1 zu vernachlässigen, so haben wir

$$(c'_H + c''_H)\, c''_H = a_m \cdot \varkappa; \tag{18}$$

daraus folgt

$$c''_H = -\frac{c'_H}{2} + \sqrt{\frac{c'^2_H}{4} + a_m \varkappa}. \tag{19}$$

Nach dieser Formel wurde bei den Versuchen mit verdünnterer als 0·025 norm. Mineralsäure sowie bei jenen mit Monochloressigsäure die von der Oxysäure herrührende Wasserstoffionenmenge ermittelt und berücksichtigt.

Der Dissoziationsgrad der Mineralsäuren wurde, wo nichts anderes bemerkt ist, bei 25° nach den Messungen von Bray und Hunt[1]) unter Annahme einer von der Konzentration unabhängigen Ionenbeweglichkeit linear intrapoliert mit

$$\lambda_\infty \text{ für } H^+ = 348{\cdot}5, \quad \text{für } Cl^- \; 75{\cdot}2, \quad \text{für } \frac{1}{2} SO_4^{--} = 77.$$

[1]) Nach Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tabellen, 4. Auflage.

Bei 18° wurden die die Änderung der Viskosität berücksichtigenden Messungen von Noyes und Ellis[1]), soweit solche vorlagen, benützt, bei 2·755 normaler *HCl* die von Lamble und Lewis[2]).

Die Mittelwerte wurden, ebenso wie ich dies seinerzeit bei den Henryschen Versuchen tat[3]) unter Berücksichtigung des Gewichts jeder Einzelbestimmung berechnet, dieses somit proportinal

$$t^2\left[a - x\left(1 + \frac{k_l}{k_s}\right)\right]^2$$

gesetzt.

Bei der Ermittelung der Zurückdrängung der Dissoziatton der Salzsäure durch Zusatz von Chlorkalium wurde zur Vereinfachung der Rechnung Gleichheit der Dissoziationskonstanten für diese beiden Elektrolyte angenommen.

Der dadurch bedingte Fehler kommt bei dem Neumannschen Versuche mit etwa 0·1 norm. *KCl* neben 0·025 norm. *HCl* noch nicht in Betracht. Für *KCl* wurden die Leitfähigkeitsmessungen von Noyes und Ellis[4]), für *HCl* wieder die von Bray und Hunt benützt.

Bei der Berechnung der Zurückdrängung der Dissoziation der Monochloressigsäure durch Zusatz ihres Natriumsalzes wurden zunächst für die betreffenden Konzentrationen des letzteren die „Dissoziationskonstanten" so berechnet, als würde das Ostwaldsche Gesetz hier noch gelten.

Man bekommt so, wenn man mit $\varkappa_1$ die Dissoziationskonstante der Monochloressigsäure (= 0·00155) und mit $\varkappa_2$ die ihres Natriumsalzes für die entsprechende Konzentration bezeichnet, ferner mit A' die Acetationenkonzentration in Grammionen, mit c und s die Gesamtkonzentrationen von Säure und Salz in Molen pro Liter:

$$\frac{H' \cdot A'}{c - H'} = \varkappa_1; \tag{20}$$

$$\frac{Na' \cdot A'}{s - Na'} = \varkappa_2. \tag{21}$$

Für den Fall der gleichzeitigen Anwesenheit von Säure und Salz gilt

$$H' = A' - Na'. \tag{22}$$

Setzen wir diesen Wert in Gleichung (20) ein, so erhalten wir

$$\frac{A'(A' - Na')}{c - (A' - Na')} = \varkappa_1; \tag{23}$$

ersetzen wir darin A' durch den Wert aus Gleichung (21), so erhalten wir eine durch Probieren zu lösende Gleichung dritten Grades. In dieser Weise wurden für die Neumannschen Versuche und die von Taylor und Close die Wasserstoffionenkonzentrationen berechnet, wobei für monochloressigsaures Natrium $\mu_\infty = 93$ gesetzt wurde.

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 2532 (1917).
[2]) Journ. Chem. Soc. **105**, 2330 (1914).
[3]) Loc. cit. S. 112.
[4]) Amer. Chem. Soc. **39**, 2532 (1917).

1. Laktonbildung.

A. Wässerige Lösungen.

I. Autokatalyse.

Betrachten wir zunächst die Neumannschen Versuche über die Laktonbildung in wässeriger Lösung ohne Katalysator, die alle mit Oxysäuren ausgeführt wurden, die durch Ausätherung ihrer durch etwas geringere als die berechneten Mengen Salzsäure zersetzten Natriumsalzlösungen gewonnen waren[1]), so ergibt sich für die Oxybuttersäure $k_l + k_s = 0{\cdot}0509$, während sich in analoger Weise aus den Henryschen Versuchen 0·03—0·04 berechnet.

Für die Neumannschen Versuche mit Oxyvaleriansäure findet man, wenn man sie nach steigenden Konzentrationen der letzteren ordnet:

Versuchs-Nr.	6*	5*	7*	3*	4*
a	0·04295	0·0617	0·1297	0·1429	0·1789
$k_l + k_s$	0·153	0·148	0·146[2])	0·144	0·144

Der Mittelwert beträgt also 0·147, während sich aus den Versuchen von Henry zwischen 0·065 und 0·159 schwankende Werte berechnen.

Hydrolyse während der Titration findet nicht statt, wie Versuch 6 zeigt, bei dem zu Beginn Lakton zugesetzt worden war, so dass stets weit wehr davon vorhanden war als bei den übrigen Versuchen. Auch bei Nr. 7, bei dem der Reaktionsverlauf nicht nur durch Titration entnommener Proben, sondern auch durch unmittelbar vor oder nachher ausgeführte Leitfähigkeitsmessungen verfolgt und aus diesen mit

$$\varkappa = 2{\cdot}02 \cdot 10^{-5},$$

der Dissoziationskonstante der γ-Oxyvaleriansäure, die Abnahme des Titers berechnet und übereinstimmend mit der acidimetrischen Bestimmung gefunden worden war, deutet höchstens die letzte Messung auf eine geringe Verseifung während der Titration.

Wie ein Vergleich mit den folgenden Versuchen mit verdünntem Chlorwasserstoff als Katalysator zeigt, stimmen die bei der Autokata-

[1]) Diese Versuche sind mit Sternchen bei den Versuchsnummern bezeichnet z. B. 2*.

[2]) Der Mittelwert der aus Leitfähigkeitsmessungen abgeleiteten Koeffizienten ist 0·152.

lyse gefundenen $k_l + k_s$ sowohl bei der γ-Oxybutter- als auch bei der γ-Oxyvaleriansäure mit den dort erhaltenen

$$\frac{k_1 + k_2}{c} \quad \text{bzw.} \quad \frac{k_1 + k_2}{c_H}$$

annähernd überein, wenn sie auch hinter den letzteren Ausdrücken stets etwas zurückbleiben. Nun ist aber nach den späteren Ausführungen die Reaktionsgeschwindigkeit wenigstens bis zu 0·2 norm. Salzsäurekonzentration der letzteren proportional, so dass scheinbar der ungespaltenen *HCl*-Molekel die gleiche katalytische Wirkung wie dem Wasserstoffion zukommt. Trifft dies zu, so würden die in diesem Bereich gefundenen $\frac{k_1 + k_2}{c}$ die wahren für normale Wasserstoffionenkonzentration geltenden Geschwindigkeitskoeffizienten darstellen, während die letzteren zwischen den für

$$\frac{k_1 + k_2}{c} \quad \text{und} \quad \frac{k_1 + k_2}{c_H}$$

gefundenen Werten liegen müssten, falls die Salzsäure, wie später dargelegt wird, die Wirksamkeit der Wasserstoffionen erhöht. Für diese beiden Ausdrücke findet man nach dem Ausätherungsverfahren 0·153 bzw. 0·158 für Oxyvaleriansäure und 0·0503 bzw. 0·0533 für Oxybuttersäure. Der Unterschied übersteigt also nicht die möglichen Versuchsfehler, zumal wenn man bedenkt, dass die allerdings weniger sicheren Versuche, wo die Oxyvaleriansäure durch Zersetzung ihres Silbersalzes mit *HCl* und Filtration vom *AgCl* gewonnen war, nur 0·144 bzw. 0·152 geben, also noch niedrigere bzw. ungefähr die gleichen Werte wie die $k_l + k_s$ bei der Autokatalyse.

Jedenfalls ist damit die seinerzeit geäusserte Vermutung, dass die so grossen und stark schwankenden Unterschiede für $\frac{k_1 + k_2}{c_H}$ zwischen den Henryschen Versuchen ohne Katalysator sowie mit Essigsäure als Katalysator einerseits und den mit starken Säuren als Katalysatoren andererseits auf Versuchsfehler zurückzuführen sind, nunmehr auch experimentell bewiesen.

II. Versuche mit Katalysatoren.

Mit Salzsäure als Katalysator erhält man, wenn man die Mittelwerte der Neumannschen Versuche mit Oxybuttersäure nach steigenden *HCl*-Mengen ordnet:

Versuchs-Nr.	c	c_H	$\frac{k_1+k_2}{c}$	$\frac{k_1+k_2}{c_H}$
8*	0·01933	0·01862	0·0502	0·0522
9*	0·01933	0·01865	0·0507	0·0525
10*	0·1631	0·1478	0·0499	0·0551

Die $k_1 + k_2$ erscheinen somit etwas rascher als die Wasserstoffionenkonzentration und etwas langsamer als die Gesamtkonzentration der Salzsäure zuzunehmen, aber eher der letzteren als der ersteren proportional. Sieht man von diesem geringfügigen, die möglichen Versuchsfehler nicht erreichenden Gange ab, so erhält man im Mittel für

$$\frac{k_1+k_2}{c} = 0{\cdot}0503, \quad \text{für} \quad \frac{k_1+k_2}{c_H} = 0{\cdot}0533.$$

Henry fand mit 0·2 norm. *HCl*

$$\frac{k_1+k_2}{c} = 0{\cdot}0470,$$

was nach den Messungen von Bray und Hunt für

$$\frac{k_1+k_2}{c_H} = 0{\cdot}0524 \text{ gibt.}$$

Die Mittelwerte der Neumannschen Versuchsreihen mit Oxyvaleriansäure bei 25° sind in den beiden nachstehenden Zusammenstellungen enthalten.

1. Ausätherungsverfahren.

Versuchs-Nr.	$c \cdot 10^4$	$c_H \cdot 10^4$	$\frac{k_1+k_2}{c}$	$\frac{k_1+k_2}{c_H}$
11*	96·71	94·3	0·152	0·156
12*	193·3	186·1	0·157	0·163
13*	193·3	186·1	0·154	0·160
14*	193·3	187·0	0·152	0·157
21*	240·9	230·9	0·149	0·155

Ein Gang der Koeffizienten ist nicht zu erkennen, allerdings wurde die Katalysatorkonzentration nur im Verhältnis $1 : 2^1/_2$ verändert. Im Mittel ist, wie schon erwähnt,

$$\frac{k_1+k_2}{c} = 0{\cdot}153, \quad \frac{k_1+k_2}{c_H} = 0{\cdot}158.$$

2. Silbersalzmethode.

Versuchs-Nr.	$c \cdot 10^4$	$c_H \cdot 10^4$	$\frac{k_1 + k_2}{c}$	$\frac{k_1 + k_2}{c_H}$
15	231·0	221·4	0·143	0·150
16	231·0	221·6	0·145	0·151
17	231·0	221·6	0·144	0·150
18	231·0	221·9	0·146	0·152
19	231·0	222·0	0·145	0·151
20	231·0	222·0	0·143	0·149
22	1911	1718	0·143	0·159

Der Wert für $\frac{k_1 + k_2}{c_H}$ für $c_H = 0{\cdot}1718$ ist etwas grösser (0·159) als der im Mittel bei einer achtmal kleineren Katalysatorkonzentration gefundene (0·151). Das Gesamtmittel der $\frac{k_1 + k_2}{c_H}$ wäre 0·152. Die $\frac{k_1 + k_2}{c}$ zeigen dagegen keinen Gang. Ihr Mittelwert ist 0·144[1]).

In den Tabellen 1a und 1b sind die Messungen aller vier Autoren unter Zusammenfassung der mit ähnlichen *HCl*-Konzentrationen ausgeführten zusammengestellt. Die c_H wurden dabei durchwegs nach den Bestimmungen von Bray und Hunt und bei den Versuchen von Taylor und Close unter Annahme einer zu Reaktionsbeginn etwa 0·05 norm. Oxysäure berechnet.

Die Neumannschen Werte nach dem Ausätherungsverfahren sind praktisch identisch mit denen von Taylor und Close nach der Baryumsulfatmethode.

---

[1]) Zur Erklärung der niedrigen Werte könnte man annehmen, dass die Bereitung der Oxysäure aus ihrem Silbersalz mit etwas zu wenig Salzsäure erfolgte, so dass unzersetztes Silbersalz übrig blieb, das dann einen Teil der zugesetzten Katalysatorsäure unter Bildung von Chlorsilber verbrauchte. Dann hätte aber beim Zusatz der Salzsäure Trübung eintreten müssen, was Herr Neumann nicht beobachten konnte. Ferner hätte sich bei der Endtitration ein zu grosser Wert für das scheinbare Verhältnis $\frac{k_1}{k_2}$ ergeben, während sich ein solcher Unterschied zwischen den Silbersalz- und den Ausätherungsversuchen nicht erkennen lässt. Bei der Unsicherheit dieser Bestimmung wäre allerdings dadurch eine geringe derartige Verunreinigung nicht ausgeschlossen. Wie ein Blick auf die Einzelwerte in den nach den beiden Methoden ausgeführten Versuchsreihen lehrt, übersteigen die Differenzen nicht die in den gleichen Versuchsreihen vorkommenden Unterschiede. Auch Taylor und Close erhalten nach ihrer sogenannten „Bleihydroxydmethode" andere und zwar um 3—4% höhere Werte als nach ihrer „Baryumsulfatmethode".

Tabelle 1a.

c	$\frac{k_1 + k_2}{c}$				
	Neumann		Taylor und Close		Henry
	Ag-Salz	Äther	$BaSO_4$	$Pb(OH)_2$	*Ag*-Salz
0·01	—	0·152	0·152	0·157	—
0·02—0·025	0·144	0·153	0·152	0·158	0·163
0·05	—	—	0·153	0·158	—
0·1	—	—	—	0·156	—
0·2	0·143	—	—	—	0·155
Mittelwerte:	0·144	0·153	0·152	0·157	0·159

Tabelle 1b.

c	$\frac{k_1 + k_2}{c_H}$				
	Neumann		Taylor und Close		Henry
	Ag-Salz	Äther	$BaSO_4$	$Pb(OH)_2$	*Ag*-Salz
0·01	—	0·156	0·155	0·161	—
0·02—0·025	0·151	0·159	0·160	0·166	0·169
0·05	—	—	0·163	0·168	—
0·1	—	—	—	0·169	—
0·2	0·159	—	—	—	0·172
Mittelwerte:	0·152	0·158	0·159	0·165	0·170

Vergleicht man nur gleichartige Lösungen, so erkennt man, dass nach den Messungen aller vier Autoren die Reaktionsgeschwindigkeit rascher zunimmt als die Wasserstoffionenkonzentration und zwar würde, wenn man diesen Gang auf eine katalytische Wirkung der undissoziierten *HCl*-Molekel zurückführt, letztere nach den Neumannschen Messungen und nach denen von Taylor und Close ungefähr gleich gross wie die des Wasserstoffions sein, während sie nach Henry, wie schon seinerzeit ausgeführt, nur etwa $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ davon betragen würde. Da aber bei der sehr weitgehenden Dissoziation so verdünnter *HCl*-Lösungen die Unterschiede zwischen der Gesamtkonzentration der Salzsäure und der der Wasserstoffionen für eine einigermassen sichere Entscheidung dieser Frage viel zu gering sind und überdies nach den verschiedenen Literaturangaben verschieden, hat Herr Neumann auch

mit konzentrierterer Salzsäure Versuche angestellt und zwar zur Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit bei 18°.

Diese Versuche sind in der Tabelle 2 wiedergegeben; darin bedeutet i den Aktivitätskoeffizienten von Noyes; die $\frac{k_1 + k_2}{c_H \text{ korr.}}$ sind unter der später zu besprechenden Annahme berechnet, dass bei 0·01 normaler *HCl* jedes Wasserstoffion eine Erhöhung seiner katalytischen Wirkung um 0·44 % erfährt und diese Erhöhung proportional der Potenz 0·6 der *HCl*-Konzentration anwächst, so dass die diesbezügliche Wirkung der Salzsäure etwa $^1/_4$ der von Arrhenius beobachteten Neutralsalzwirkung wäre und mit der gleichen Potenz wie diese ansteigen würde.

Tabelle 2.

Versuchs-Nr.	$c \cdot 10^3$	$c_H \cdot 10^3$	$c \cdot i \cdot 10^3$	$\frac{k_1+k_2}{c} \cdot 10^3$	$\frac{k_1+k_2}{c_H} \cdot 10^3$	$\frac{k_1+k_2}{c_H \text{ korr.}} \cdot 10^3$	$\frac{k_1+k_2}{c \cdot i} \cdot 10^3$
23	23·10	22·23	20·74	74·9	77·8	77·2	83·4
24		22·25		72·7	75·5	75·0	81·0
25		22·28		74·0	76·8	76·2	82·5
26		22·28		73·1	75·8	75·2	81·5
27	511·9	454·5	393·6	70·7	79·6	75·9	95·5
28				73·5	82·3	78·5	92·0
29	2755	1791	3774	57·0	87·7	76·5	41·6
30				55·9	86·0	75·0	40·8
Mittelwerte:	23·10	22·26	20·74	73·7	76·5	75·9	82·1
	511·9	454·5	393·6	72·1	81·0	77·2	93·8
	2755	1791	3774	56·5	86·9	75·8	41·2

Bei diesen Versuchen war durchwegs aus dem Silbersalz hergestellte Oxysäure verwendet worden. Vergleicht man sie mit den entsprechenden bei 25°, so findet man für

$$c = 0{\cdot}023 \quad \frac{k_1 + k_2}{c} = 0{\cdot}0739$$

gegenüber 0·144 bei 25°, also eine Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit für 7°, entsprechend einer Erhöhung auf das 2·6-fache für 10°, also von 11 % pro Grad.

Wie die Tabelle 2 zeigt, kann hier im Gegensatz zu den Versuchen mit Salzsäurekonzentrationen von 0·2 normal abwärts von einer Proportionalität der Geschwindigkeitskoeffizienten mit der Gesamtsäurekonzentration — zumal von $c = 0{\cdot}5$ aufwärts — keine Rede mehr sein, denn die $\frac{k_1 + k_2}{c}$ nehmen mit steigender Salzsäurekonzentration stark ab.

Die Geschwindigkeitskoeffizienten sind aber auch nicht der aus der Leitfähigkeit berechneten Wasserstoffionenkonzentration proportional, sondern nehmen rascher zu als diese; doch ist der Gang der $\frac{k_1 + k_2}{c_H}$ geringer als der der $\frac{k_1 + k_2}{c}$. Für das katalytische Verhältnis $\left(\frac{k_m}{k_H}\right)$ erhält man durch Zusammenstellung der Versuche mit $c = 0{\cdot}0231$ und $0{\cdot}512$, $0{\cdot}0231$ und $2{\cdot}755$, $0{\cdot}512$ und $2{\cdot}755$: $\frac{k_m}{k_H} = 0{\cdot}70$, $0{\cdot}28$ und $0{\cdot}18$ und bei Benutzung der Messungen von Kohlrausch $0{\cdot}82$, $0{\cdot}40$, $0{\cdot}53$. Es würde sich somit $\frac{k_m}{k_H}$ jedenfalls kleiner als 1 ergeben, somit im Gegensatze zu den Versuchen mit weniger als $0{\cdot}2$ Molen *HCl* im Liter, die Wirkung der ungespaltenen Salzsäuremolekel mindestens von $0{\cdot}5$ norm. *HCl*-Konzentration aufwärts[1]) sicher kleiner sein als die des Wasserstoffions.

Eine derartige Abnahme der Wirksamkeit der ungespaltenen Salzsäuremolekel mit Zunahme ihrer Konzentration ist schwer verständlich. Jedenfalls lässt sich diese Abweichung nicht durch die bekannte Unsicherheit der Berechnung der Dissoziationsgrade erklären.

Wie immer man auch diese wählen mag, die Tatsache, dass die Geschwindigkeitskoeffizienten bis zu $0{\cdot}2$ norm. *HCl* der Gesamtkonzentration der letzteren proportional sind, von $0{\cdot}5$ norm. *HCl* aufwärts aber zweifellos langsamer als diese zunehmen, lässt sich dadurch nicht erklären, sondern wohl nur durch den mediumändernden Einfluss, den grössere Salzsäuremengen ausüben[2]).

Will man also an der Annahme einer der des Wasserstoffions vergleichbaren selbständigen katalytischen Wirkung der ungespaltenen Salzsäuremolekel festhalten, so würde das von $0{\cdot}2$ norm. *HCl* abwärts gefundene katalytische Verhältnis $\frac{k_m}{k_H} \sim 1$ eher richtig sein als das bei grösseren Salzsäurekonzentrationen sich scheinbar ergebende $\frac{k_m}{k_H} < 1$. Gilt aber auch für diese ersteres Verhältnis, dann müssten sie das Medium im Sinne einer Verzögerung der Reaktionsgeschwindigkeit

[1]) Man kann einwenden, dass bei so hohen Konzentrationen, selbst wenn man mit der wahren H^+-Konzentration rechnete, die für die Reaktionsgeschwindigkeit aus dem Massenwirkungsgesetz abgeleiteten Gleichungen nicht mehr mit genügender Annäherung zutreffen könnten. Bei dem folgenden Versuch einer Zurückführung der Abweichungen auf den mediumändernden Einfluss der Salzsäure analog dem der Neutralsalze wird angenommen, dass dies hier noch nicht der Fall ist.

[2]) Natürlich liesse sich auch durch entsprechende Annahmen über die Hydratation und die Assoziation der Wassermolekeln angenäherte Proportionalität mit den so erhaltenen Molenbrüchen der Salzsäure herstellen.

beeinflussen. Dies ist mit Rücksicht darauf, dass Neutralsalzzusatz gerade die entgegengesetzte Wirkung hat, wenig wahrscheinlich.

Lässt man dagegen die Annahme einer selbständigen katalytischen Wirkung der *HCl*-Molekel fallen und nimmt an, dass in allen Fällen bloss die Wasserstoffionen katalytisch wirken, dann kann man die Erscheinung, dass die Reaktionsgeschwindigkeit rascher als die Wasserstoffionenkonzentration zunimmt, dadurch erklären, dass man dem Zusatz von *HCl* qualitativ dieselbe mediumändernde Wirkung zuschreibt wie dem von Neutralsalz, nämlich im Sinne einer Steigerung der Wirksamkeit jedes einzelnen Wasserstoffions.

Allerdings wäre die diesbezügliche Wirkung der Salzsäure entschieden kleiner als die der Neutralsalze[1]); denn nach den Versuchen von Taylor und Close, die, wie weiter unten ausgeführt wird, von Herrn Neumann bestätigt werden konnten, bedingt 0·5 norm. *KCl* bei 0·05 norm. *HCl* eine Erhöhung der $\frac{k_1 + k_2}{c_H}$ um 21% (von 0·163 auf 0·197), dagegen sind nach obigen Messungen die $\frac{k_1 + k_2}{c_H}$ bei 0·5 norm. *HCl* nur um 7% höher als bei 0·02 norm. *HCl* und nur um 10% höher als die $\frac{k_1 + k_2}{c}$ bei letzterer Konzentration. Die in der Tabelle 2 unter der Annahme, dass bei 0·01 norm. *HCl* letztere etwa viermal schwächer als 0·01 norm. *KCl* wirkt, für gleichen Konzentrationseinfluss berechneten $\frac{k_1 + k_2}{c_H \text{ korr.}}$ sind gut konstant.

Dass bis zu 0·2 norm. *HCl* die Reaktionsgeschwindigkeit der Gesamtkonzentration der Salzsäure angenähert proportional erscheint, liesse sich dann dadurch erklären, dass durch die mediumändernde Wirkung der Salzsäure im Sinne einer Erhöhung der Wirksamkeit eines jeden einzelnen Wasserstoffions der durch die Abnahme des Dissoziationsgrades der Salzsäure mit steigender Konzentration bedingte Einfluss zufällig annähernd kompensiert wird[2]), was dagegen bei den

[1]) Darauf macht auch E. Schreiner (Zeitschr. f. anorg. Chemie **116**, 104 [1921]) aufmerksam, doch nimmt in den von ihm betrachteten Fällen im Gegensatz zum obigen die Reaktionsgeschwindigkeit rascher als die Säurekonzentration zu.

[2]) Mit den gleichen Zahlen, mit denen in Tabelle 2 bei 18° der *HCl*-Einfluss berücksichtigt wurde, erhält man bei 25° für $\frac{k_1 + k_2}{c_H \text{ korr.}}$ für die Neumannschen Ausätherungsversuche für

$c = 0{\cdot}097$ bis $0{\cdot}0241 : 0{\cdot}156,\ 0{\cdot}162,\ 0{\cdot}159,\ 0{\cdot}156,\ 0{\cdot}154.$ Mittel 0·157;

für die Neumannschen Silbersalzversuche im Mittel bei

$c = 0{\cdot}0231 : 0{\cdot}150$, bei $c = 0{\cdot}1911 : 0{\cdot}154.$ Mittel 0·151

höheren Konzentrationen nicht mehr der Fall ist, da bekanntlich die Neutralsalzwirkung nach den Versuchen von Arrhenius langsamer ansteigt als der Neutralsalzkonzentration proportional.

Die Verhältnisse mit 0·02 norm. Jodwasserstoff als Katalysator (Versuch Nr. 31) sind ganz analog denen mit Chlorwasserstoff:

$$\frac{k_1 + k_2}{c} = 0{\cdot}156, \qquad \frac{k_1 + k_2}{c_H} = 0{\cdot}161.$$

Mit 0·2 norm. Schwefelsäure (Versuch Nr. 32) wird

$$\frac{k_1 + k_2}{c} = 0{\cdot}0875, \qquad \frac{k_1 + k_2}{c_H} = 0{\cdot}155$$

gefunden; letzterer Wert ist ungefähr ebensogross wie $\frac{k_1 + k_2}{c_H}$ für etwa 0·01 bis 0·02 norm. *HCl*, es kann also den ungespaltenen Schwefelsäuremolekeln, deren Konzentration hier mehr als ein Drittel von der der Wasserstoffionen beträgt, weder eine selbständige katalytische Wirkung noch eine der Neutralsalzwirkung vergleichbare in erheblichem Masse zukommen. Die Messungen von Henry, der gleichfalls mit 0·2 norm. Schwefelsäure den auffallend hohen Wert für

$$\frac{k_1 + k_2}{c_H} = 0{\cdot}173$$

gefunden hatte, schienen darauf hinzudeuten, dass „ein Äquivalent ungespaltener Schwefelsäure wirksamer als ein Äquivalent ungespaltener Salzsäure" sei, was ich schon seinerzeit[1]) als auffallend bezeichnete.

Ein Zusammenhang zwischen den mit den Aktivitätskoeffizienten von Noyes multiplizierten Salzsäurekonzentrationen und den Geschwindigkeitskoeffizienten lässt sich nicht erkennen: Die $\frac{k_1 + k_2}{c \cdot i}$ nehmen von

---

und für die Bleihydroxydversuche von Taylor und Close für

$$c = 0{\cdot}01,\ 0{\cdot}025,\ 0{\cdot}05,\ 0{\cdot}1 : 0{\cdot}160,\ 0{\cdot}165,\ 0{\cdot}166,\ 0{\cdot}166.$$

Die Zahlen zeigen meist noch einen schwach ansteigenden Gang, doch handelt es sich hier nur um eine rohe Schätzung des *HCl*-Einflusses. Würde man diesen z. B. bei kleinen Konzentrationen grösser, dagegen mit einer niedrigeren Potenz der letzteren ansteigend annehmen, so wäre der Gang noch geringer; schliesslich sind, wie bemerkt, ja auch die H^+-Konzentrationen unsicher. Ist die Annahme einer der Neutralsalzwirkung analogen *HCl*-Wirkung richtig, dann muss die unter Ausserachtlassung der letzteren berechnete Neutralsalzwirkung mit sinkender *HCl*-Konzentration grösser werden, was sich auch aus sämtlichen Versuchen von Arrhenius und aus denen von Taylor und Close mit nur einer geringfügigen Ausnahme bei $c = 0{\cdot}025$ ergibt.

[1]) Loc. cit.

$c = 0.02$ bis $c = 0.5$ beträchtlich zu, von $c = 0.5$ bis $c = 2.7$ aber ausserordentlich stark ab.

Bei dem mit 0·0231 norm. *HCl*, aber unter Zusatz von 0·0927 Molen *KCl* ausgeführten Versuch Nr. 33 wird für

$$\frac{k_1 + k_2}{c} = 0.148 \quad \text{und} \quad \frac{k_1 + k_2}{c_H} = 0.161$$

gefunden, während im Mittel aus den Versuchen mit etwa 0·023 norm. *HCl*, aber ohne *KCl*-Zusatz, wo wie hier die Oxysäure aus dem Silbersalz dargestellt worden war, für

$$\frac{k_1 + k_2}{c} = 0.144, \quad \text{für} \quad \frac{k_1 + k_2}{c_H} = 0.151$$

erhalten wurde. Es ergibt sich also die schon von Arrhenius[1]) bei der Zuckerinversion beobachtete Erhöhung der Wirksamkeit der Wasserstoffionen durch Neutralsalzzusatz. Sie beträgt im vorliegenden Falle etwa 7%, während Arrhenius bei der Zuckerinversion mit *HCl* bei $c_H = 0.05$ und 25° mit 0·125 norm. *KCl* eine Erhöhung um 12%, mit 0·05 norm. *KCl* eine solche um 6%, mit 0·0075 norm. *KCl* um fast 2% beobachtete[2]).

Da Arrhenius auch mit Neutralsalzen, die kein gemeinsames Ion haben, eine Steigerung der katalytischen Wirkung der Säuren hervorrufen konnte, beruht diese Steigerung nicht oder nicht nur, wie Taylor und Close, die sie bei einer Reihe von verschiedenen *HCl*- und *KCl*-Konzentrationen nachgewiesen haben, annehmen, auf Zurückdrängung der Dissoziation der Salzsäure. Daraus ergibt sich die Unzulässigkeit der von Taylor und Close durchgeführten Berechnung des katalytischen Verhältnisses aus den *HCl-KCl*-Versuchen und es wird ohne weiteres verständlich, dass dieses aus letzteren Versuchen so berechnet sich stets wesentlich — zwei bis dreimal — grösser ergibt als aus ohne *KCl*, aber mit verschiedenen *HCl*-Konzentrationen ausgeführten Messungsreihen.

Diese Wirkung der Neutralsalze ist zum grossen Teile als eine mediumändernde zu bezeichnen. Jedenfalls ist es keine selbständige Wirkung, die sich zu der der bereits vorhandenen Katalysatoren — Wasserstoffionen und eventuell ungespaltenen Säuremolekeln — addiert, sondern sie erhöht, soweit sie nicht deren Konzentration vermehrt,

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Die Salzwirkung wuchs hier proportional der 0·6ten Potenz der Salzkonzentration an, bei $c_H = 0.01$ proportional der 0·8ten, bei $c_H = 0.0005$ der 0·7ten Potenz.

die Wirksamkeit eines jeden einzelnen nur um einen bestimmten Bruchteil. Dies ergibt sich ausser aus den Versuchen von Arrhenius über den Einfluss der Neutralsalze auf die katalytische Wirkung schwacher Säuren bei der Zuckerinversion auch aus einem Versuch von Neumann über die Autokatalyse von im Mittel etwa 0·05 norm. Oxyvaleriansäure bei Anwesenheit von einem Mol Chlorkalium. Die $k_l + k_s$ waren hier 0·175, also nur um etwa 15% grösser als ohne Chlorkalium. Eine selbständige katalytische Wirkung des letzteren, die nur eine so geringfügige Erhöhung der bei der sehr kleinen Wasserstoffionenkonzentration nur sehr kleinen absoluten Reaktionsgeschwindigkeit bedingt hätte, wäre bei der ausserordentlich viel grösseren Reaktionsgeschwindigkeit bei den Versuchen mit Salzsäure als Katalysator überhaupt nicht mehr nachweisbar gewesen.

Die bei der Autokatalyse beobachtete Erhöhung war übrigens geringer als sich aus den Versuchen von Arrhenius über die Erhöhung der katalytischen Wirksamkeit der ungefähr gleich starken Essigsäure durch Salzzusatz bei der Zuckerinversion hätte erwarten lassen. Denn Arrhenius beobachtete schon bei Zusatz von 0·125 Molen *NaCl* zu 0·05 norm. Essigsäure eine Erhöhung der Inversionsgeschwindigkeit um 34%, wovon er 5% auf die Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration, 15% auf die Steigerung der Wirksamkeit jedes einzelnen Wasserstoffions, den Rest auf Erhöhung der Dissoziationskonstante zurückführte. Diese beiden letzten Wirkungen wurden oben als mediumändernde zusammengefasst.

Stellen wir nunmehr die Neumannschen Versuche über die Bildung von Valerolakton unter dem Einfluss von Monochloressigsäure (*c*) mit monochloressigsaurem Natrium (*s*) bzw. ohne Zusatz dieses Salzes und die diesbezüglichen Versuche von Taylor und Close zusammen und nehmen wir für die letzteren wieder an, dass die Oxysäure zu Versuchsbeginn 0·05 normal war, so erhalten wir die Resultate umstehender Zusammenstellung.

Das Mittel für $\frac{k_1 + k_2}{c_H}$ ist bei den Neumannschen Versuchen 0·151 und bei denen von Taylor und Close 0·163. Da die ersteren mit Ausnahme des Versuchs Nr. 35, der aber auch zu obiger Mittelwertsbildung herangezogen wurde, mit aus oxyvaleriansaurem Silber erhaltenen Lösungen ausgeführt wurden, so ist es richtiger, zum Vergleiche auch nur mit solchen Lösungen angestellte Salzsäureversuche zu benutzen.

$c \cdot 10^4$	$c_H \cdot 10^4$	s	$\frac{k_1 + k_2}{c_H}$	Autor
1975	171·4	—	0·156	
1212	130·3	—	0·148	
1212	113·5	0·005	0·146	Neumann
1212	97·9	0·01	0·151	
1212	75·1	0·02	0·156	
1000	117·5	—	0·163	
1000	100·7	0·005	0·166	Taylor
1000	85·8	0·01	0·162	u. Close[1])
1000	64·3	0·02	0·159	

Diese ergaben, wie bemerkt, für

$$\frac{k_1 + k_2}{c_H} = 0{\cdot}152 \quad \text{und für} \quad \frac{k_1 + k_2}{c} = 0{\cdot}144,$$

gegenüber 0·158 und 0·153 bei den Ausätherungsversuchen. Nach den früheren Ausführungen würden die $\frac{k_1 + k_2}{c}$, wenn man jedem der ungespaltenen *HCl*-Molekeln die gleiche katalytische Wirkung wie dem Wasserstoffion zuschreibt, die wahren auf normale Wasserstoffionenkonzentration reduzierten Geschwindigkeitskoeffizienten darstellen, während letztere nach der Annahme, dass analog der Neutralsalzwirkung auch die Salzsäure eine allerdings geringere Erhöhung der katalytischen Wirksamkeit des Wasserstoffions bedingt, zwar grösser als die $\frac{k_1 + k_2}{c}$, aber doch noch kleiner als die $\frac{k_1 + k_2}{c_H}$ wären. Allerdings würden sie sich nach den bei Tabelle 2 gemachten Annahmen von den bei $c = 0{\cdot}01$ bis 0·02 gefundenen $\frac{k_1 + k_2}{c_H}$-Werten um weniger als 1% unterscheiden. In der Tat stimmt der Mittelwert der $\frac{k_1 + k_2}{c_H}$ der mit Monochloressigsäure mit und ohne Salzzusatz ausgeführten Versuche, selbst wenn man den Ausätherungsversuch (0·156) weglässt, mit 0·150 bis auf 1% mit den $\frac{k_1 + k_2}{c_H}$ der Silbersalz-Salzsäureversuche überein.

Eine „Neutralsalzwirkung" des monochloressigsauren Natriums könnte, selbst wenn sie so gross wie die des Chlorkaliums wäre, auch bei der höchsten Konzentration (0·02) nur etwa 3% betragen und würde

[1]) Bei Taylor und Close sind die c_H um eine Zehnerpotenz zu hoch, beim ersten (0·122) liegt überdies ein Rechenfehler vor, die kleinen Abweichungen bei den übrigen ergeben sich durch die etwas andere Art der Berechnung.

bedingen, dass die unter Vernachlässigung einer solchen Wirkung berechneten $\frac{k_1 + k_2}{c_H}$ mit wachsendem Salzzusatz einen ansteigenden Gang zeigen würden. Ein solcher ist bei den Neumannschen Versuchen nur dann vorhanden, wenn man jene ohne Salzzusatz weglässt, während die Versuche von Taylor und Close dann sogar einen schwach absteigenden Gang aufweisen würden. Es dürfte daher die „Neutralsalzwirkung" des monochloressigsauren Natriums weit schwächer als die des Chlorkaliums sein. Ein gleicher ansteigender Gang müsste sich ergeben, wenn nach der ersten Auffassung der ungespaltenen Monochloressigsäuremolekel eine nennenswerte katalytische Wirkung zukäme. Dies ist jedenfalls nicht der Fall und die Reaktionsgeschwindigkeit ist — wenigstens bei den hier eingehaltenen Konzentrationen — praktisch nur der Wasserstoffionenkonzentration proportional.

Der Mittelwert aus den Versuchen von Taylor und Close ist nicht nur wieder höher als der aus den Neumannschen Versuchen, sondern auch als die von den beiden ersteren Autoren mit 0·01 norm. Salzsäure sowohl nach dem Baryumsulfatverfahren

$$\left(\frac{k_1 + k_2}{c_H} = 0{\cdot}155, \quad \frac{k_1 + k_2}{c} = 0{\cdot}152\right)$$

als auch nach der Bleihydroxydmethode (0·161 bzw. 0·157) sich ergebenden Mittelwerte.

B. Alkoholwassergemische.

Um die Grösse der durch die Veresterung bedingten Titerabnahme abschätzen zu können, wurden zunächst Vergleichsversuche mit normaler Buttersäure angestellt, die in gleicher Weise wie die Oxysäure behandelt, d. h. in Wasser gelöst und mit dem gleichen Äther ausgeschüttelt worden war. Dadurch sollte wenigstens in erster Annäherung der gleiche Wassergehalt wie bei den Versuchen mit der Oxysäure erreicht werden, was bei der bekannten starken Abhängigkeit der Veresterungsgeschwindigkeit organischer Säuren vom Wassergehalt des verwendeten Alkohols wichtig war.

Die Veresterungsgeschwindigkeit der normalen Buttersäure in absolutem und in wasserhaltigem Alkohol ist von Heinrich Goldschmidt und Olaf Udby[1]) gemessen worden. Aus deren Versuch Nr. 69 mit 0·05 norm. Salzsäure, der kleinsten von den genannten Autoren hier benutzten Katalysatormenge, findet man als arithmetisches Mittel der nach der gewöhnlichen Gleichung für vollständig verlaufende, monomolekulare Reaktionen, Briggsche Logarithmen und Zeit in Stunden gerechneten Konstanten $k_w = 0{\cdot}354$. Das bei der Reaktion entstandene Wasser beträgt im Mittel 0·02 Mole pro Liter (w). Rechnet man nach der Goldschmidtschen Näherungsformel, wobei k_0 den Wert für $w = 0$ bedeutet, $k_w = \frac{0{\cdot}15\, k_0}{0{\cdot}15 + w}$, so erhält man für $k_0 = 0{\cdot}401$ oder für natürliche Logarithmen und norm. Chlorwasserstoffkonzentration 18·5.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 745 (1907).

Der Neumannsche Vergleichsversuch (Nr. 44) gab bei Berücksichtigung der allerdings nur geringfügigen Wiederverseifung $k_1 + k_2 = 0{\cdot}00284$ für $c = 0{\cdot}0364$ und Minuten, entsprechend 4·68 für $c = 1$ und Stunden. Nach obiger Formel erhält man daraus für $k_0 = 18{\cdot}5$ $w = 0{\cdot}44$ Mole Wasser pro Liter einschliesslich des bei der Reaktion entstandenen unter der Voraussetzung, dass für diesen relativ hohen Wassergehalt die Formel noch annähernd richtige Werte liefert. Goldschmidt und Udby finden bei ihren Versuchen Nr. 76 und 77 für Briggsche Logarithmen, Stunden, $c = 0{\cdot}2$ und $w_m = 0{\cdot}42$, $k_w = 0{\cdot}438$ entsprechend 5·05 für natürliche Logarithmen und $c = 1$, demnach wegen des kleineren Wassergehaltes einen etwas höheren Wert, so dass die obige Berechnung wenigstens angenähert richtig sein muss. Der Wassergehalt dürfte aber eher etwas kleiner als 0·44 gewesen sein, da die Goldschmidt-Udbyschen Versuche mit $w_0 = 0{\cdot}4$ und $c = 0{\cdot}2$ ausgeführt wurden, die Neumannschen dagegen mit $c = 0{\cdot}036$, die $\frac{k_w}{c}$-Werte aber, wie ich seinerzeit gezeigt habe[1]), in Alkohol von diesem Wassergehalt mit steigender Salzsäurekonzentration zunehmen. Es wurde daher $w_0 = 0{\cdot}4$ angenommen, entsprechend 0·9 Volumprozenten Wasser.

Die Korrektur der bei den Versuchen mit Oxyvaleriansäure durch Titration zunächst gefundenen $A - X$ erfolgte nun so, dass das Produkt aus der betreffenden Versuchszeit und der mittleren Oxysäurekonzentration (A_m) in Kubikzentimetern Barytlauge mit den für die Veresterung von n-Buttersäure im gleichen Alkohol erhaltenen und die verwendete Chlorwasserstoffkonzentration umgerechneten Geschwindigkeitskoeffizienten multipliziert und die $A - X$ um dieses Produkt vermehrt wurden, wodurch sich die $(A - X)$ korr. ergaben. Es wurde also dabei die zweifellos annähernd richtige Annahme der Gleichheit der Veresterungsgeschwindigkeit der n-Buttersäure und der γ-Oxyvaleriansäure gemacht. Für Alkohol von 44 und 65 Volumprozenten Wasser, wo keine Vergleichsversuche mit Buttersäure ausgeführt worden waren, wurde angenommen, dass sich mit steigendem Wassergehalt die Veresterungsgeschwindigkeit der γ-Oxyvaleriansäure ebenso wie die der Bernsteinsäure ändert[2]).

Nachstehend sind die Mittelwerte der so korrigierten Koeffizienten wiedergegeben.

Volumprozent H_2O	$c \cdot 10^3$	$c_H \cdot 10^3$	$\frac{k_1 + k_2}{c}$	$\frac{k_1 + k_2}{c_H}$
0·9	20·64	14·45	11·6	16·5
22	25·34	21·8	0·094	0·108
44	25·34	23·1	0·098	0·108
65	25·34	23·8	0·116	0·123
100	20—25	19—24	0·153	0·158

Während also nicht nur die $\frac{k_1 + k_2}{c_H}$, sondern sogar die $\frac{k_1 + k_2}{c}$ in sehr wasserarmem Alkohol sehr viel — 100 bzw. 80 mal — grösser

[1]) Monatsh. f. Chemie **27**, 543 (1906).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 676 (1915).

sind als in Wasser, fallen sie mit steigendem Wassergehalt rasch noch unter die in reinem Wasser gefundenen Werte, zu denen sie dann allmählich wieder ansteigen.

Auffallend gross ist die Laktonisierungsgeschwindigkeit bei dem Autokatalyseversuch (Nr. 50). Nimmt man an, dass die Dissoziationskonstante der Oxyvaleriansäure in Alkohol zu der in wässeriger Lösung im gleichen Verhältnis steht wie die der Apfelsäure[1]) in diesen beiden Medien, so erhält man $\varkappa = 10^{-10}$. Damit findet Herr Neumann für den Versuch 50: $k_l + k_s = 1610$ (Einzelwerte 1490, 1460, 1420, 2050), während $\frac{k_1 + k_2}{c_H}$ nach obiger Zusammenstellung im gleichen Alkohol mit Salzsäure als Katalysator nur 16·5 betragen hatte. Trotz der grossen Unsicherheit des $\varkappa$ ersieht man daraus, dass bei der Autokatalyse in wasserarmer alkoholischer Lösung sich nur ein geringer Teil der beobachteten Laktonisierungsgeschwindigkeit durch die Wirkung der vorhandenen Wasserstoffionen erklären lässt, was im völligen Gegensatz zu den Erscheinungen in wässeriger Lösung steht. Vergleicht man Autokatalyseversuche mit annähernd gleicher Oxysäurekonzentration in beiden Medien, so ergibt sich die absolute Laktonisierungsgeschwindigkeit in 99% igem Alkohol als etwa 100 mal grösser als in Wasser.

Man erkennt, dass Wasserzusatz auf die Geschwindigkeit der von Salzsäure katalysierten Laktonbildung in wasserarmem Alkohol anscheinend eine noch stärker verzögernde Wirkung ausübt als auf die Veresterungsgeschwindigkeit. Denn letztere beträgt, wie ich seinerzeit gezeigt habe[1]), bei der Bernsteinsäure mit 0·2 norm. *HCl* ohne bzw. mit Rücksicht auf die Abnahme der Alkoholkonzentration in Alkohol von 25 Volumprozent Wasser 0·8 bzw. 1·1% des bei $w_m = 0{\cdot}03$ gefundenen Wertes. Da aber dieser mindestens dreimal so gross ist, als der $w_m = 0{\cdot}4$ (0·9 Volumprozent) entsprechende, so würde von diesem ab gerechnet nur etwa ein Abfall auf $^1/_{30}$ sich ergeben[2]), während die Laktonisierungsgeschwindigkeit zwischen 0·9 und 22 Volumprozent auf weit weniger als $^1/_{100}$ sinkt. Nun hat bekanntlich H. Goldschmidt die verzögernde Wirkung des Wassers durch dessen zersetzende Wirkung auf die, wie er annahm, bei der Esterbildung wirksamen Alkohol-wasserstoffkomplexionen zu erklären versucht. Die Annahme aber,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 676 (1915).

[2]) Bei dem von Herrn Neumann ausgeführten Vergleichsversuch mit norm. Buttersäure ist der Abfall zwischen 0·9 und 22% trotz geringerer *HCl*-Konzentration im wasserreicheren Alkohol sogar nur auf etwa $^1/_{10}$.

dass die letzteren auch bei der Laktonbildung eine Rolle spielen könnten, wäre etwas gezwungen. Man wird also vorläufig auch hier die verzögernde Wirkung des Wassers auf dessen mediumändernden Einfluss zurückführen müssen.

2. Hydrolyse von Butyro- und Valerolakton.

Im Mittel findet hier Herr Neumann bei 25° für Butyrolakton $\frac{k_1+k_2}{c} = 0.0517$, $\frac{k_1+k_2}{c_H} = 0.0538$ in guter Übereinstimmung mit den bei der Laktonbildung erhaltenen Werten (0.0503 und 0.0533). Aus den Messungen von Johansson und Sebelius mit Salpetersäure berechnete ich seinerzeit[1]) $\frac{k_1+k_2}{c} = 0.0491$ und 0.0521. Für Valerolakton findet Herr Neumann im Mittel $\frac{k_1+k_2}{c} = 0.139$ und $\frac{k_1+k_2}{c_H} = 0.153$; auch hier ist die Übereinstimmung mit den bei der Laktonbildung ermittelten Werten nach der Ausätherungsmethode (0.153 und 0.158) leidlich, nach der Silbersalzmethode, die freilich minder genau ist (0.144 und 0.152), gut. Aus den mit Salpetersäure durchgeführten Messungen von Johansson und Sebelius wurden seinerzeit die etwas abweichenden Werte $\frac{k_1+k_2}{c} = 0.174$ und $\frac{k_1+k_2}{c_H} = 0.182$ berechnet.

Experimenteller Teil von Emanuel Franz Neumann.

Darstellung der Laktone.

Butyrolakton wurde nach der Methode Louis Henrys[2]) aus Trimethylenchlorbromid durch Behandlung mit Cyankalium, Verseifen des entstandenen Nitrils der Chlorbuttersäure und Abspaltung von Chlorwasserstoff gewonnen. Nach zweimaliger fraktionierter Destillation ging das Lakton als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit über. Der Siedepunkt betrug 202° (im Dampf), während L. Henry 200° fand.

Valerolakton wurde nach A. Wolff[3]) bzw. den Angaben des Handbuches der präparativen Chemie von Vanino durch Reduktion von Lävulinsäure mit 10% Natriumamalgam in alkalischer Lösung dargestellt und durch zweimalige Fraktionierung gereinigt. Der Siedepunkt des farblosen Präparates betrug 207° (im Dampf) gegenüber 206° nach obigen Angaben. Eine Bestimmung des Brechungsexponenten im Pulfrichschen Refraktometer ergab für die *Na*-Linie und 14.5° t Minuten nach der Ent-

[1]) Loc. cit., S. 117. In der dortigen Zusammenstellung soll beim Butyrolakton die $\frac{k_1+k_2}{c}$-Reihe lauten: 0.0485, 0.0514, 0.0455, 0.0520, die $\frac{k_1+k_2}{H^+}$-Reihe 0.0529, 0.0540, 0.0478, 0.0535.

[2]) Compt. rend. **101**, 1158 (1885).

[3]) Liebigs Ann. d. Chemie **208**, 104 (1881).

nahme des Laktons aus dem verschlossenen Gefäss und Auftragen in dünner Schicht auf das Prisma (Wasser $n_D^{15.4°} = 1.33330$):

t:	10	28	40	48	58	70	85
n_D:	1.43573	560	542	537	527	512	507

Die Abnahme der n_D scheint durch Wasseraufnahme aus der Luft zu erklären zu sein. Die Extrapolation auf die Zeit Null ergibt 1.43587, welcher Wert mit dem von Anderlini[1]) für 16.9° angegebenen 1.43617 annähernd übereinstimmt. Für die Dichte des Valerolaktons wird

$$d\frac{0°}{4°} = 1.07185,$$

und

$$d\frac{22.4°}{4°} = 1.05044$$

angegeben[2]). Durch lineare Interpolation erhält man daraus für

$$d\frac{14.5°}{4°} = 1.0580$$

und daraus die Molekularrefraktion

$$MR_D = 24.721,$$

während sich für die Summe der Atomrefraktionen 24.744 berechnet[3]).

Ermittlung des Gleichgewichtszustandes.

P. Henry fand das Verhältnis $\frac{k_l}{k_s}$ bei 25° im Gleichgewicht zu 2.683 für die γ-Oxybuttersäure und 13.71 für die γ-Oxyvaleriansäure.

In den nachstehenden Tabellen sind die durch die Endtitrationen[4]) meiner Versuche gefundenen Gleichgewichtsmengen für Lakton und Oxysäure in Kubikzentimetern äqui-

Tabelle 3.

Oxybuttersäure.

Versuchs-Nr.	C.°	Versuchsgruppe	Arithmetische Mittel für $\frac{X_x}{A-X_x}$		
			Gruppen-Mittel	Laktonbildung bzw. Hydrolyse	Gesamt-Mittel
9*	25	Laktonbildung mit etwa $^1/_{50}$ norm. *HCl*	2.635	2.635	2.66
8*					
10*		Laktonbildung mit etwa $^1/_6$ norm. *HCl*	2.566		
51		Hydrolyse mit etwa $^1/_{50}$ norm. *HCl*	2.678	2.678	

[1]) Gazetta Chimica Italiana **25**, II, 138 (1895).

[2]) Liebigs Ann. d. Chemie **294**, 129 (1897).

[3]) Nach Eisenlohr, Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 585 (1910).

[4]) Dabei wurde in der üblichen Weise etwa 10 mal so lange gewartet als nötig war, um die Hälfte der anfänglich vorhandenen Menge Oxysäure bzw. Lakton umzusetzen.

valenter Barytlauge ausgedrückt und dementsprechend mit X_∞ und $A - X_x$ bezeichnet. Die Gesamtmittelwerte in diesen Tabellen stellen das arithmetische Mittel aus den einerseits bei den Laktonisierungs- und andererseits bei den Hydrolyseversuchen gefundenen Gleichgewichtswerten dar. Sind nämlich auch die letzteren Versuche an Zahl geringer als die ersteren, so ist doch bei ihnen die Genauigkeit der Gleichgewichtsbestimmung grösser, weil bei den Laktonisierungsversuchen von der Bereitung der Oxysäurelösung her durch Autokatalyse bereits zu Beginn des Versuches Lakton vorhanden sein konnte. Aus dem gleichen Grunde waren bei den Laktonisierungsversuchen die niedrigeren Werte unwahrscheinlicher als die höheren, es wurden daher die unter 13 fallenden nur mit dem halben Gewicht, die kleineren als 12 bzw. 2·6 überhaupt nicht berücksichtigt; die letzteren sind in den Tabellen eingeklammert.

Tabelle 4.

Oxyvaleriansäure.

Versuchs-Nr.	C.°	Versuchsgruppe	Arithmetische Mittel für $\frac{X_x}{A-X_\infty}$		
			Gruppen-Mittel	Laktonbildung bzw. Hydrolyse	Gesamt-Mittel
3*	25	Autokatalyse	(9·13)	13·65	13·86
14* 15 16 17 18 19 20 21*		Laktonbildung mit etwa $^1/_{50}$ bis $^1/_{40}$ n. *HCl*	13·60		
22		Laktonbildung mit etwa $^1/_5$ norm. *HCl*	12·92		
31*		Laktonbildung mit etwa $^1/_{50}$ norm. *HJ*	13·36		
36 37		Laktonbild. mit etwa $^1/_{10}$ n. $CH_2ClCOOH$	13·32		
50*		Autokatalyse in Alkohol	12·41		
23 24 25 26	18	Laktonbildung mit etwa $^1/_{40}$ norm. *HCl*	13·90		
27 28		Laktonbildung mit etwa $^1/_2$ norm. *HCl*	14·09		
29 30		Laktonbildung mit etwa 2·8 norm. *HCl*	13·06		
52 53	25	Hydrolyse mit etwa $^1/_5$ norm. *HCl*	14·06	14·06	

Die Gesamtmittelwerte für das Gleichgewicht in der letzten Spalte der Tabelle 3 und 4 stimmen sehr gut mit den oben angeführten Henryschen Werten überein. Dabei sind in meiner Zusammenstellung auch die bei 18° für das Lakton-Oxysäure-Gleichgewicht gefundenen Werte, sowie der durch die Endtitration des Autokatalyseversuchs in Alkohol erhaltene zur Mittelwertsbildung herangezogen; sie stimmen mit den anderen gut überein. Bei den bei 18° ausgeführten Versuchen war schon nach den Angaben Fittigs[1]), der selbst für 100° fast denselben Wert, nämlich 14·2 fand, nur ein geringer Einfluss der Temperatur auf das Gleichgewicht zu erwarten.

Bei dem Autokatalyseversuch in Alkohol konnte die Veresterung das Resultat nicht beeinflussen, da bei diesem Versuch der halbe Umsatz in etwa 1 Stunde, demnach das Gleichgewicht bis auf etwa 1‰ in ungefähr 10 Stunden erreicht war, während *n*-Buttersäure ähnlicher Konzentration in dem gleichen Alkohol erst nach Tagen eine merkliche Abnahme des Titers zeigte.

Bei dem Autokatalyseversuch Nr. 3 wurde für $A - X_\infty$ 1·72 gefunden, während sich mit dem Mittelwert für $\frac{X_\infty}{A - X_\infty} = 13{\cdot}88$ $A - X_x = 1{\cdot}17$ berechnen würde. Nimmt man diese Abweichung als reell an und versucht man sie auf einen anfänglichen Laktongehalt der Oxysäurelösung von ihrer Bereitung her zurückzuführen, so berechnet sich hieraus der unwahrscheinlich grosse Anfangsgehalt von 0·0672 Molen Lakton pro Liter neben 0·1492 Molen Oxysäure. Übrigens übt selbst eine so grosse Laktonmenge keinen allzugrossen Einfluss auf den Wert der Geschwindigkeitskoeffizienten aus, wie sich zeigt, wenn man den Versuch Nr. 3 mit der den Laktongehalt berücksichtigenden Formel (7) rechnet. Die dann für $k_l + k_s$ erhaltenen Werte sind um etwa 6% grösser als die nach Gleichung (6) berechneten. Da die letzteren mit den bei den anderen Autokatalyseversuchen gefundenen besser übereinstimmen und die autokatalytische Bildung einer so grossen Laktonmenge zu Beginn des Versuchs unwahrscheinlich ist, wird ein grosser Teil der Differenz auf Titrationsfehler zurückzuführen sein bzw. auf teilweise Verdunstung während der hier sehr langen Versuchszeit von nahezu $1^1/_2$ Monaten.

Ermittlung der Dissoziationskonstanten der Oxybutter- und Oxyvaleriansäure.

Zur Berechnung der autokatalytischen Laktonisierungsversuche wurden Leitfähigkeitsmessungen bei 25° ausgeführt. Es wurde die halbe Leitfähigkeit — etwa 10^{-6} rez. Ohm — des benutzten Wassers abgezogen. Mit $\mu_\infty = 380$ für die Oxybuttersäure und $\mu_\infty = 378$ für die Oxyvaleriansäure, das ist mit den für die Grenzleitfähigkeit einer 15 bzw. 18 atomigen Säure angegebenen Werten[2]), ergab Oxybuttersäure zwischen 21 und 84 Liter pro Mol die Konstante $1{\cdot}94 \cdot 10^{-5}$, Oxyvaleriansäure zwischen 77 und

[1]) Liebigs Ann. d. Chemie **226**, 344 (1884).
[2]) Handbuch von Ostwald Luther, 2. Aufl., S. 415.

307 Liter $2{\cdot}02 \cdot 10^{-5}$. In der gleichen Versuchsanordnung ausgeführte Kontrollbestimmungen ergaben in guter Übereinstimmung mit den Literaturangaben[1]) für Benzoesäure $x = 6{\cdot}02 \cdot 10^{-5}$, Salicylsäure $x = 0{\cdot}00104$ und Essigsäure $x = 1{\cdot}85 \cdot 10^{-5}$.

Im folgenden wurde mit diesen Mittelwerten gerechnet, die sehr gut mit den von P. Henry angegebenen $1{\cdot}93 \cdot 10^{-5}$ bzw. $2{\cdot}02 \cdot 10^{-5}$ übereinstimmen.

Versuchsreihen über die Laktonisierung von Oxybutter- und Oxyvaleriansäure.

A. Wässerige Lösungen.

I. Autokatalyse.

Tabelle 5.

Oxybuttersäure bei 25°. $k_l + k_s = 509 \cdot 10^{-4}$.

Tabelle 6.

Oxyvaleriansäure bei 25°. $k_l + k_s = 148 \cdot 10^{-4}$.

II. Mit Katalysatoren.

1. Mit starken Säuren.

Tabelle 7.

Oxybuttersäure mit Salzsäure bei 25°.

Versuchs-Nr.	$a \cdot 10^4$	A	$c \cdot 10^4$	$c_H \cdot 10^4$	Mittelwert der $k_1 + k_2$
8*	409·7	9·92	193·3	186·2	$97{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$
9*	818	19·82	193·3	186·5	$98{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$
10*	768	7·31	1631	1478	$814 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 8.

Oxyvaleriansäure mit Salzsäure bei 25°.

Versuchs-Nr.	$a \cdot 10^4$	A	$c \cdot 10^4$	$c_H \cdot 10^4$	Mittelwert der $k_1 + k_2$
11*	530·3	6·47	96·71	94·3	$14{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$
12*	329·7	4·03	193·3	186·1	$30{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$
13*	388·5	4·74	193·3	186·1	$29{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$
14*	1286	15·57	193·3	187·0	$29{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$
15	251·7	3·91	231·0	221·4	$33{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$
16	512·0	7·96	231·0	221·6	$33{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$
17	507·7	7·89	231·0	221·6	$33{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$
18	837·8	13·02	231·0	221·9	$33{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$
19	893·7	13·92	231·0	222·0	$33{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$
20	944·0	14·67	231·0	222·0	$33{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$
21*	608·9	9·53	240·9	230·9	$35{\cdot}8 \cdot 10^{-4}$
22	693·4	8·46	1911	1718	$273 \cdot 10^{-4}$

[1]) Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 4. Aufl.

Tabelle 9.
Oxyvaleriansäure mit Salzsäure bei 18°.

Versuchs-Nr.	$a \cdot 10^4$	A	$c \cdot 10^3$	$c_H \cdot 10^3$	Mittelwert de· $k_1 + k_2$
23	251·7	3·91	23·10	22·23	$1{\cdot}73 \cdot 10^{-3}$
24	502·6	7·81	23·10	22·25	$1{\cdot}68 \cdot 10^{-3}$
25	895·7	13·92	23·10	22·28	$1{\cdot}71 \cdot 10^{-3}$
26	945·9	14·70	23·10	22·28	$1{\cdot}69 \cdot 10^{-3}$
27	502·6	7·81	511·9	454·5	$36{\cdot}2 \cdot 10^{-3}$
28	937·6	14·57	511·9	454·5	$37{\cdot}4 \cdot 10^{-3}$
29	895·7	13·92	2755	1791	$157 \cdot 10^{-3}$
30	944·0	14·67	2755	1791	$154 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 10.
Oxyvaleriansäure mit Jodwasserstoff bei 25°.

Versuchs-Nr.	$a \cdot 10^4$	A	$c \cdot 10^4$	$c_H \cdot 10^4$	Mittelwert der $k_1 + k_2$
31*	2280	27·86	241·8	234·0	$378 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 11.
Oxyvaleriansäure mit Schwefelsäure bei 25°.

Versuchs-Nr.	$a \cdot 10^4$	A	$c \cdot 10^4$	$c_H \cdot 10^4$	Mittelwert der $k_1 + k_2$
32*	330·2	4·03	1692	953	$148 \cdot 10^{-4}$

2. Mit Chlorkalium.

Tabelle 12.
Oxyvaleriansäure mit 0·02310 Molen *HCl* und 0·0927 Molen *KCl* im Liter bei 25°.

Versuchs-Nr.	$a \cdot 10^4$	A	$c_H \cdot 10^4$	Mittelwert der $k_1 + k_2$
33	512·1	7·96	212·0	$341 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 13.
Oxyvaleriansäure mit 1·002 Molen *KCl* im Liter bei 25°.

Versuchs-Nr.	$a \cdot 10^4$	A	Mittelwert der $k_1 + k_2$
34*	645	10·02	$175 \cdot 10^{-3}$

3. Mit Monochloressigsäure mit und ohne Zusatz ihres Natriumsalzes (= s).

Tabelle 14.

Oxyvaleriansäure bei 25°.

Versuchs-Nr.	$a \cdot 10^4$	A	$c \cdot 10^4$	$c_H \cdot 10^4$	$s \cdot 10^5$	Mittelwert der $k_1 + k_2$
35*	341·0	4·16	1972	171·4	—	$268 \cdot 10^{-5}$
36	512·1	7·96	1212	130·2	—	$193 \cdot 10^{-5}$
37	646·7	10·05	1212	130·4	—	$193 \cdot 10^{-5}$
38	512·1	7·96	1212	113·4	501	$166 \cdot 10^{-5}$
39	646·7	10·05	1212	113·6	501	$163 \cdot 10^{-5}$
40	512·1	7·96	1212	97·7	1001	$151 \cdot 10^{-5}$
41	646·7	10·05	1212	98·1	1001	$143 \cdot 10^{-5}$
42	512·1	7·96	1212	74·8	2002	$118 \cdot 10^{-5}$
43	646·7	10·05	1212	75·4	2002	$116 \cdot 10^{-5}$

B. Alkohol-Wassergemische.

Tabelle 15.

Vergleichsversuche mit norm. Buttersäure bei 25°.

Versuchs-Nr.	$a \cdot 10^4$	A	$c \cdot 10^4$	$c_H \cdot 10^4$	Vol.-Proz. H_2O	Mittelwert der $k_1 + k_2$
44	727·5	11·37	364·0	227	0·9	$284 \cdot 10^{-5}$
45	727·5	11·37	264·2	227	22	$27·7 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 16.

Oxyvaleriansäure bei 25°.

Versuchs-Nr.	$a \cdot 10^4$	A	$c \cdot 10^4$	$c_H \cdot 10^4$	Vol.-Proz. H_2O	$k_c \cdot 10^5$ [1]	Mittelwert der $k_1 + k_2$
46*	274·1	4·29	206·4	144·5	0·9	252	$239 \cdot 10^{-3}$
47*	652·7	10·20	252·1	218·0	22	26·5	$2·36 \cdot 10^{-3}$
48*	652·7	10·20	252·1	230·7	44	18	$2·49 \cdot 10^{-3}$
49*	652·7	10·20	252·1	238·3	65	10	$2·94 \cdot 10^{-3}$
50*	274·1	4·29	—	?	0·9	—	$6·23 \cdot 10^{-3}$

Hydrolyse von Butyro- und Valerolakton in wässeriger Lösung.

A bedeutet die anfangs, $A - X$ die nach t Minuten im herauspipettierten Volumen vorhandene Laktonmenge in Kubikzentimetern äquivalenter Barytlauge, a die Mole Lakton im Liter; Nr. 51 bezieht sich auf Butyro-, Nr. 52 und 53 auf Valerolakton.

[1] Konstante der Veresterungsgeschwindigkeit, geschätzt nach den früheren Ausführungen.

Tabelle 17.

Versuchs-Nr.	$a \cdot 10^4$	A	$c \cdot 10^4$	$c_H' \cdot 10^4$	Mittelwert der $k_1 + k_2$
51	712	17·25	193·3	185·8	$10{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$
52	1963	23·97	1753	1583	$247 \cdot 10^{-4}$
53	1254	15·31	1888	1690	$260 \cdot 10^{-4}$

Zusammenfassung.

Die Geschwindigkeit der autokatalytischen Laktonbildung in wässeriger Lösung ist praktisch nur der jeweiligen Wasserstoffionenkonzentration proportional, so dass tatsächlich die diesbezüglich abweichenden Ergebnisse Henrys auf Verunreinigung seiner Lösungen mit oxysaurem Silber zurückzuführen sind. Gleiches gilt auch für die Laktonbildung mit Monochloressigsäure.

Bei Verwendung von Salzsäure als Katalysator bis zu etwa einem fünftel Mol pro Liter wird die Laktonisierungsgeschwindigkeit der Gesamtkonzentration der ersteren proportional gefunden. Hält man also an der Annahme einer selbständigen katalytischen Wirkung der ungespaltenen *HCl*-Molekel fest, so würde diese hier etwa gleich gross sein wie die des Wasserstoffions ($k_m = k_H$). Dagegen nimmt bei grösseren *HCl*-Konzentrationen die Reaktionsgeschwindigkeit zwar immer noch rascher als die Wasserstoffionenkonzentration, dagegen erheblich langsamer als die Gesamtkonzentration zu, so dass hier die Wirkung der ungespaltenen *HCl*-Molekel wesentlich kleiner sein müsste als die des Wasserstoffions, was schwer verständlich ist.

Diese Schwierigkeit wird beseitigt, wenn man nur die Wasserstoffionen als selbständig katalytisch wirksam ansieht und die Abweichungen von der Proportionalität zwischen deren Konzentration und der Reaktionsgeschwindigkeit auf die Steigerung zurückführt, welche die Wirksamkeit eines jeden Wasserstoffions durch den Zusatz von Salzsäure — wenn auch in geringerem Masse — erfährt, wie durch den von Neutralsalzen. Ebenso wie bei letzteren würde diese Steigerung langsamer als die Chlorwasserstoffkonzentration zunehmen.

Die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit, die sich auf Zusatz von *KCl* zur Salzsäure ergibt, nur auf Zurückdrängung der Dissoziation der letzteren zurückzuführen und daraus das katalytische Verhältnis $\frac{k_m}{k_H}$ abzuleiten, wie dies Taylor und Close taten, ist jedenfalls unzulässig.

Ein Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und den Aktivitätskoeffizienten von Noyes lässt sich nicht erkennen.

In Alkohol von etwa 99 Volumprozenten verläuft die Laktonisierung der γ-Oxyvaleriansäure sowohl mit *HCl* als auch ohne Katalysator viel rascher als in Wasser. Letzteres übt auf die Geschwindigkeit der von *HCl* katalysierten Laktonbildung eine noch stärker verzögernde Wirkung aus als auf die Veresterungsgeschwindigkeit. Mit steigendem Wasserzusatz sinkt daher die Geschwindigkeit der Laktonbildung sehr rasch und zwar noch unter den in reinem Wasser beobachteten Wert, dem sie sich dann allmählich wieder nähert.

Bei der autokatalytischen Laktonbildung in 99%igem Alkohol lässt sich nur ein Teil der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit durch die Wirkung der vorhandenen Wasserstoffionen erklären.

Berichtigung.

Bd. 98, S. 476, Tabelle 2 und Anm. 3, S. 477, Tabelle 3 sind bei $c_H = 0{\cdot}008$ die k um eine, bei $c_H \sim 0{\cdot}5$ um zwei Zehnerpotenzen zu gross.

Binäre Flüssigkeitsgemische.

Von

O. Faust.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 2. 12. 21.)

Die Eigenschaften der binären Flüssigkeitsgemische sind vielfach Gegenstand der Untersuchung gewesen, da insbesondere die vielfachen Abweichungen der Eigenschaften von den nach der Mischungsregel berechneten Werten einen Anreiz dazu boten, für sie eine Erklärung in dem chemisch-physikalischen Verhalten der beiden Flüssigkeiten zu einander zu finden. Die Untersuchungen reichen zeitlich ziemlich weit zurück.

Neuerdings ist eine eingehende Übersicht über die bisher in der Literatur bekannt gewordenen Untersuchungen von Kremann[1]) herausgegeben worden. Das Buch von Kremann verarbeitet die sämtlichen Ergebnisse in einheitlicher und zusammenhängender Weise und gestattet daher einen guten Überblick über den heutigen Stand der Wissenschaft auf diesem Gebiet.

Neuerlich veröffentlicht Gerhard C. Schmidt[2]) eine Studie über den Dampfdruck binärer Gemische. Schmidt hat durch seine Schüler eine grössere Anzahl von Dampfdruckmessungen ausführen lassen und insbesondere auch vergleichende Untersuchungen über die statische und dynamische Methode der Dampfdruckmessungen gemacht. Schmidt kommt zu dem Ergebnis, dass die statische Methode bei weitem den Vorzug vor der dynamischen geniesse, da sie wesentlich genauere

[1]) Die Eigenschaften der binären Flüssigkeitsgemische. Ein Beitrag zur Theorie der konzentrierten Systeme. Stuttgart, Verlag Ferd. Enke, 1916.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **99**, 71 (1921).

Ergebnisse zeitige, insbesondere in der von ihm durchgearbeiteten Form.

Unter den von Schmidt untersuchten 11 Flüssigkeitsgemischen befindet sich auch das Gemisch Aceton-Chloroform, das ebenfalls von Beckmann und Faust[1]), sowie auch von A. Schulze[2]) einer eingehenden Untersuchung unterzogen wurde. Die Untersuchungen sind offenbar Schmidt unbekannt gewesen; es dürfte aber doch von Interesse sein, die von Schmidt gefundenen Ergebnisse mit den vorstehend genannten zu vergleichen, insbesondere da Schmidt bei den Temperaturen 40° und 55° gearbeitet hat, während in der vorstehend genannten Arbeit ebenfalls die Temperaturen 40·40° und 55·10° gewählt wurden.

Die grössten Fehlerquellen bei der statischen Methode soll nach Schmidt die in der Flüssigkeit gelöste Luft verursachen, eine Fehlerquelle, die bei der dynamischen Methode, wie sie in der genannten Arbeit benutzt wurde, wegfällt.

Demgegenüber betont Schmidt eine Anzahl von Fehlerquellen, die der dynamischen Methode anhaften, insbesondere die Änderung der Flüssigkeitszusammensetzung während des Siedens, die Überhitzung der Flüssigkeit und die Schwierigkeit, festzustellen, wie weit der Dampf überhitzt oder unterkühlt ist.

Wir glauben, dass die vorstehend genannten Fehlerquellen durch die Art der dynamischen Dampfdruckmessungen, wie sie von Beckmann und Liesche[3]) durchgeführt wurden, ganz wesentlich verringert bzw. vermieden wurden. Die Temperatur des Dampfes lässt sich jederzeit mit empfindlichen Thermometern ermitteln, insbesondere sind die elektrischen Widerstandsthermometer von Heraeus, die eine sehr genaue Temperaturmessung gestatten und ausserdem eine äusserst geringe Wärmekapazität haben, hier sehr gut verwendbar.

Es empfiehlt sich, die Temperatur des Dampfes und der Flüssigkeit gleichzeitig mit zwei verschiedenen Thermometern zu messen. Durch Verwendung eines Heizmantels, der ebenfalls, wie früher beschrieben, mit einem Manostat nach Beckmann genau auf Temperatur gehalten werden kann, kann man leicht die Dampftemperatur auf genau der gleichen Höhe halten, wie die Temperatur der siedenden Flüssigkeit.

Um einen Vergleich der experimentellen Ergebnisse zu ermöglichen, haben wir die in den folgenden Tabellen 1—3 wiedergegebenen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 235 (1914).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 368 (1919).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **58**, 551 (1907).

Tabelle 1.
Dampfdruck von Acetonchloroformgemischen umgerechnet nach Gerhard C. Schmidt[1]).

Molbruch Aceton	55°			40°			20°			0°		
	P nach der Mischungsregel berechnet	π gemessen	$\frac{\pi}{P}$	P nach der Mischungsregel berechnet	π gemessen	$\frac{\pi}{P}$	P nach der Mischungsregel berechnet	π gemessen	$\frac{\pi}{P}$	P nach der Mischungsregel berechnet	π gemessen	$\frac{\pi}{P}$
1·00	—	732	1	—	420	1	—	180·5	1	—	69	1
0·9	721	690	0·957	414·6	404	0·974	178·2	168	0·942	68·1	65	0·954
0·8	710	656	0·923	408·7	375	0·917	175·7	158	0·899	67·3	60·5	0·898
0·7	699·6	620	0·886	403	350	0·868	173·5	148	0·853	66·7	56·5	0·847
0·6	689	598	0·856	397	327	0·823	171·2	139·5	0·814	65·8	55	0·835
0·5	678·5	579	0·853	391·2	320	0·817	168·8	134	0·793	65·0	54	0·830
0·4	667·6	573	0·858	385·4	318	0·825	166·4	133	0·799	64·2	53·5	0·833
0·3	657	580	0·882	379·6	322	0·848	164·2	134·5	0·819	63·3	53·5	0·845
0·2	646·4	597	0·923	373·6	337	0·902	161·7	144	0·890	62·6	55	0·878
0·1	635·8	606	0·953	367·8	345	0·938	159·3	148	0·929	61·7	57	0·923
0·0	—	625	1	—	366	1	—	157	1	—	61	1

Tabelle 2.
Dampfdruck von Acetonchloroformgemischen umgerechnet nach Beckmann und Faust[2]).

Molbruch Aceton	55·10°			40°			28·15°		
	P nach der Mischungsregel berechnet	π gemessen	$\frac{\pi}{P}$	P nach der Mischungsregel berechnet	π gemessen	$\frac{\pi}{P}$	P nach der Mischungsregel berechnet	π gemessen	$\frac{\pi}{P}$
1·00	741·8	741·8	1·000	425·0	425·0	1·000	258·8	258·8	1·000
0·90	730·7	697·2	0·954	419·7	404·5	0·965	255·0	243·5	0·954
0·80	719·8	663·0	0·922	414·4	385·4	0·930	251·4	230·3	0·916
0·70	709·0	641·6	0·894	409·0	366·4	0·893	247·7	218·3	0·881
0·60	698·2	603·5	0·864	403·6	348·4	0·863	243·9	207·3	0·849
0·50	687·2	588·6	0·842	398·4	332·5	0·835	240·0	198·2	0·825
0·40	676·4	575·2	0·835	393·1	321·0	0·813	236·4	190·4	0·805
0·30	665·5	578·6	0·854	387·7	322·7	0·836	232·7	189·6	0·814
0·20	654·5	585·7	0·895	382·4	334·5	0·878	229·0	196·4	0·857
0·10	643·6	608·5	0·944	377·0	351·5	0·932	225·3	207·6	0·921
0·00	632·8	632·8	1·000	371·8	371·8	1·000	221·8	221·8	1·000

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **99**, 81 (1921).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 239 (1914).

Tabelle 3.

Dampfdruck von Acetonchloroformgemischen umgerechnet nach v. Zawidzki[1]).

Molbruch Aceton	35·17°		
	P nach der Mischungsregel berechnet	π gemessen	$\frac{\pi}{P}$
1·00	344·3	344·3	1·000
0·90	338·7	325·4	0·961
0·80	333·5	305·0	0·915
0·70	328·3	285·1	0·868
0·60	323·1	267·2	0·827
0·50	318·0	252·6	0·794
0·40	312·9	247·5	0·791
0·30	307·7	251·6	0·818
0·20	302·6	261·6	0·865
0·10	297·5	276·4	0·929
0·00	292·4	292·4	1·000

Umrechnungen durchgeführt. Als Konzentrationsangabe wurde der Molbruch Aceton gewählt. Unter P befindet sich der nach der Mischungsregel berechnete Dampfdruck, unter π der gemessene Dampfdruck und unter der Rubrik $\frac{\pi}{P}$ ist der Quotient der beiden Werte wiedergegeben, der einen guten Vergleich gestattet.

Wir erreichen durch diese Umrechnung, dass die Unterschiede der Dampfdrucke der beiden Komponenten, die bei der Betrachtung der Ergebnisse störend wirken, in Wegfall kommen. Ebenso wird hierdurch der eigentliche Temperatureinfluss auf den Dampfdruck eliminiert, und es bleibt nur mehr der Temperatureinfluss auf die chemische Zusammensetzung des Flüssigkeitsgemisches zurück.

In der Tabelle 1 sind die von Schmidt gemessenen Werte umgerechnet, in der Tabelle 2 die von Beckmann und Faust ermittelten Werte und in der Tabelle 3 die bekannten Werte von v. Zawidzki[1]) zum Vergleich herangezogen. Ferner sind in der Fig. 1 die Werte von Schmidt graphisch eingetragen, in der Fig. 2 die Werte von Beckmann und Faust. Zum Vergleich ist in beiden Figuren die nach v. Zawidzki berechnete Kurve punktiert eingezeichnet worden.

Bei dieser Art der Betrachtungsweise zeigt sich bei beiden Figuren

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 177 (1900).

und ist ebenfalls aus den Tabellen zu entnehmen), dass der Verlauf der auf diese Weise reduzierten Dampfdruckkurven mit steigender Temperatur flacher wird. Es kann festgestellt werden, dass dieses bei den Beobachtungen von Beckmann und Faust ganz gleichmässig der Fall ist, während bei den von Gerhard C. Schmidt mitgeteilten Messungen die für 0° ermittelten Werte in die übrigen Werte nicht recht hereinpassen, da sie zum Teil am tiefsten liegen, zum Teil jedoch über den bei 20° bzw. 40° gemessenen Werten. Da dieses Herausfallen unwahrscheinlich ist, möchten wir annehmen, dass diese Werte mit einem geringen Fehler behaftet sind.

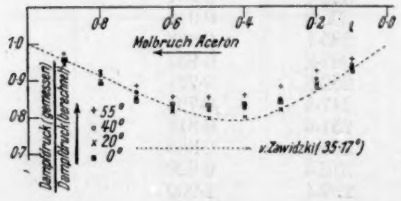


Fig. 1.

Dampfdrucke von Aceton-Chloroformgemischen, auf die jeweils nach der Mischungsregel berechneten Druckwerte als Einheit bezogen (nach Schmidt[1]). Die punktierte Kurve ist nach v. Zawidzky[2]) berechnet und zum Vergleich eingezeichnet).

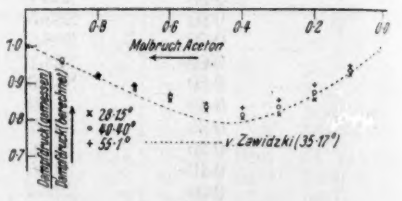


Fig. 2.

Dampfdrucke von Aceton-Chloroformgemischen, auf die jeweils nach der Mischungsregel berechneten Druckwerte als Einheit bezogen (nach Beckmann und Faust[3]). Die punktierte Kurve ist nach v. Zawidzky[4]) berechnet und zum Vergleich eingezeichnet).

Es zeigte sich fernerhin, dass die nach v. Zawidzki ermittelten Werte fast durchweg tiefer liegen als die nach Beckmann und Faust ermittelten, während sie insbesondere auf der Acetonseite ungefähr zwischen die von Gerhard C. Schmidt angegebenen Werte fallen. Da nach Angaben von Schmidt im allgemeinen nach der dynamischen Methode stets zu kleine Dampfdrucke gemessen werden, so dürfte den Werten von Beckmann und Faust eine grössere Wahrscheinlichkeit für ihre Richtigkeit anhaften.

Beckmann und Faust haben weiterhin die von Dolezalek[5]) angegebene Methode zur Berechnung der Dampfspannungen von Flüssigkeitsgemischen angewendet und gezeigt, dass die Dolezalek sche Me-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **99**, 81 (1921).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 137 (1900).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 239 (1914).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 177 (1900).
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 727 (1908).

thode der Berechnung eine recht gute Anlehnung an die experimentelle Erfahrung ergibt. Dolezalek nimmt mit vielen anderen Forschern die Bildung einer Additionsverbindung Aceton-Chloroform an und ausserdem eine Assoziation des Acetons. Die Bildung dieser Verbindung wurde auch von Beckmann und Faust[1]) durch kryoskopische Bestimmungen erwiesen und ebenso die mit der Acetonkonzentration zunehmende Assoziation des Acetons. Es lag also kein Anlass vor, diese Angaben nicht zu benutzen, zumal auch A. Schulze[2]) die Existenz einer Aceton-Chloroform-Verbindung im Dampfzustande festgestellt hatte.

Es soll an dieser Stelle nicht über den Wert der Dolezalekschen Theorie gestritten werden, es muss jedoch fe tgestellt werden, dass die Berechnung nach Dolezalek eine recht gute Anlehnung an die Erfahrung ergeben hat.

Die von Gerhard C. Schmidt aufgestellte Behauptung, dass die Konvexität der Dampfdruckkurve von Aceton-Chloroform-Gemischen mit steigender Temperatur zunehme, erklärt sich durch die andersartige Betrachtungsweise, der wir die von uns wiedergegebene Betrachtungsweise entgegenstellen müssen, nach der in der Tat die Konvexität bei tieferen Temperaturen grösser ist als bei höheren Temperaturen. Der Irrtum ist lediglich darauf zurückzuführen, dass überhaupt bei höheren Temperaturen die Dampfdrucke wesentlich höher sind, und infolgedessen die absoluten Abweichungen von der Mischungsregel ebenfalls stärker in Erscheinung treten, während bei Reduktion der Werte auf eine gemeinsame, vergleichbare Basis dieser Umstand in Wegfall kommt.

Man könnte in erster Annäherung sagen, dass für eine bestimmte Aceton-Chloroform-Konzentration der Wert

$$\frac{\pi}{P_{(\text{Aceton})} \cdot (1 - X) + P_{(\text{Chloroform})} \cdot X} = \text{prop. } T,$$

wo π den gemessenen Dampfdruck des Gemisches bedeutet, P(Aceton) den Dampfdruck des reinen Acetons bei der gleichen Temperatur T, P(Chloroform) den Dampfdruck des reinen Chloroforms bei der betreffenden Temperatur, $(1 - X)$ den Molbruch des Acetons in dem untersuchten Gemisch und X den Molbruch des Chloroforms in dem untersuchten Gemisch.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 247 (1914).
[2]) Verh. d. d. Physik. Ges. **15**, 488 (1913).

Man könnte also hiernach bei Kenntnis der Dampfdruckkurve der Gemische bei einer Temperatur und Kenntnis der Dampfdruckkurve der reinen Komponenten, sowie des Dampfdruckes irgend eines Gemisches bei einer zweiten Temperatur die gesamten Dampfdruckkurven bei verschiedenen Temperaturen rechnerisch ermitteln. Wir möchten jedoch ausdrücklich feststellen, dass wir die vorliegenden Erörterungen nicht als eine gesetzmässige Tatsache aussprechen möchten, da hierzu das experimentelle Belegmaterial ganz wesentlich zu dürftig ist.

Wir möchten zum Schluss noch darauf hinweisen, dass die von uns in der früher erwähnten Arbeit errechnete Konzentration der Aceton-Chloroform-Verbindung bei verschiedenen Temperaturen nahezu übereinstimmt mit der Abweichung der von uns umgerechneten Dampfdruckwerte von dem Werte 1. Es besteht hier anscheinend Proportionalität.

Man mag nun von der Dolezalekschen Theorie denken wie man will, einerlei, ob sie der richtige Ausdruck der Tatsachen ist, oder ob sie nur als ein Rechenschema angesprochen werden kann, erscheint

Tabelle 4.

Innere Reibung von Acetonchloroformgemischen umgerechnet nach Faust[1]).

Molbruch Aceton	−13°			0°			+19°			+39°		
	E innere Reibung nach der Mischungsregel	η innere Reibung gemessen	$\frac{\eta}{E}$	E innere Reibung nach der Mischungsregel	η innere Reibung gemessen	$\frac{\eta}{E}$	E innere Reibung nach der Mischungsregel	η innere Reibung gemessen	$\frac{\eta}{E}$	E innere Reibung nach der Mischungsregel	η innere Reibung gemessen	$\frac{\eta}{E}$
1·00	0·00450	0·00450	1·00	0·00395	0·00395	1·00	0·00303	0·00303	1·00	0·00264	0·00264	1·00
0·90	490	550	1·12	427	451	1·06	337	351	1·04	288	296	1·03
0·80	531	649	1·20	459	505	1·10	368	396	1·08	311	326	1·05
0·70	571	735	1·29	491	5565	1·13	399	437	1·10	335	359	1·07
0·60	611	813	1·33	523	603	1·15	430	478	1·11	358	390	1·09
0·50	652	863	1·325	555	648	1·17	461	512	1·115	382	418	1·095
0·40	691	895	1·295	587	690	1·18	491	543	1·11	406	443	1·09
0·30	733	918	1·25	619	725	1·17	522	571	1·09	430	465	1·08
0·20	773	910	1·18	651	745	1·14	553	593	1·07	453	480	1·06
0·10	814	890	1·09	683	738	1·08	584	612	1·05	477	493	1·03
0·00	855	855	1·00	715	715	1·00	615	615	1·00	500	500	1·00

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 97 (1912).

uns doch, dass die Ausführungen von Schmidt nicht ausreichen, die Grundlagen derselben zu entkräften. Wir glauben vielmehr, dass die Schmidt schen Messungen ebenfalls mit dieser Rechenmethode gut in Einklang zu bringen sind.

Wir haben uns ebenfalls angelegen sein lassen, die von Faust[1]) ermittelten Werte für die innere Reibung von Aceton-Chloroform-Gemischen in der oben für die Dampfdrucke angegebenen Weise umzurechnen. Die Werte hierfür sind in Tabelle 4 wiedergegeben und in Fig. 3 graphisch dargestellt worden. (Die Werte für 0° benötigen eine Neubestimmung.)

Es erscheint hier die relative Abweichung der inneren Reibung von der nach der Mischungsregel berechneten relativen Reibung wesentlich grösser als die Abweichung des Dampfdruckes. Die Abweichung

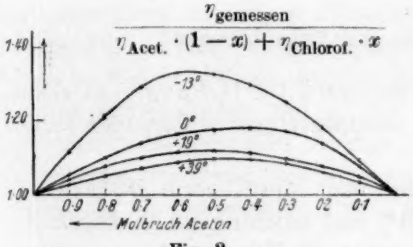


Fig. 3.

Innere Reibung von Aceton-Chloroformgemischen, nach Faust[1]), bei verschiedenen Temperaturen bezogen auf den jeweils nach der Mischungsregel berechneten Wert als Einheit.

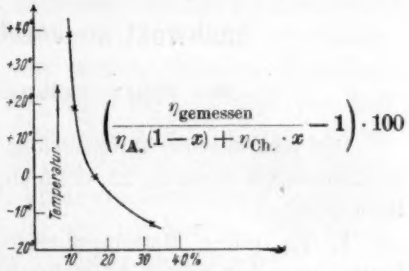


Fig. 4.

Prozentische Abweichung der inneren Reibung von gleichmolaren Aceton-Chloroformgemischen in Abhängigkeit von der Temperatur, ausgedrückt in % des jeweils nach der Mischungsregel berechneten Wertes.

ist in der Fig. 4 für ein gleich-molares Gemisch von Aceton-Chloroform in Abhängigkeit von der Temperatur wiedergegeben. Es zeigt sich, dass die Abweichung nicht geradlinig mit der Temperatur verläuft, sondern bei tieferen Temperaturen stärker zunimmt.

Der Zusammenhang der inneren Reibung mit dem Dampfdruck dürfte seit langem ja ganz zweifellos erwiesen sein, wenngleich die Aufstellung einer quantitativen Beziehung bis heute noch nicht möglich gewesen ist. Die Abhängigkeit beider von den wechselseitigen Kräften zwischen den Molekülen kann nicht in Zweifel gezogen werden. Es sind zur Zeit Messungen der Verdampfungswärmen von Gemischen im

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 97 (1912).

Gang, die im Zusammenhang mit den spez. Wärmen der Flüssigkeiten einen quantitativen Angriff der ganzen Frage erlauben werden. Bei der Messung der inneren Reibung können wir leicht, auch bei tieferen Temperaturen, recht genaue Werte finden, während die Messung des Dampfdruckes immerhin gewissen experimentellen Schwierigkeiten begegnet. Die Schwierigkeiten der Dampfdruckmessung sind hier allerdings bei der statischen Methode wohl wesentlich geringer als bei der dynamischen, jedoch hat bekanntlich die dynamische Methode den Vorteil, dass man gleichzeitig die Partial-Dampfdrucke der einzelnen Komponenten bestimmt.

Premnitz, November 1921.

Nachwort zu vorstehender Abhandlung

von **Ernst Beckmann** und **Otto Liesche**.

Die freundliche Aufforderung des Herrn Dr. O. Faust, zu seinen Ausführungen Stellung zu nehmen, veranlasst uns zu folgenden kurzen Bemerkungen:

1. Zu einer Meinungsäusserung über die Theorie Dolezaleks hatten wir erst kürzlich Gelegenheit[1]) und möchten sie in diesem Zusammenhang dahin präzisieren, dass wir die Theorie als ein ordnendes und vereinheitlichendes Prinzip anerkennen, dem man möglichst weitgehend Rechnung tragen sollte, d. h. insoweit wie es eine widerspruchslose Darstellung der experimentellen Befunde gestattet.

2. Der Widerspruch, den Gerhard C. Schmidt in der Art der Abhängigkeit der Dampfdruckisothermen von der Temperatur glaubt aufgefunden zu haben, dürfte durch die rechnerische und graphische Darstellung des Herrn Dr. Faust überzeugend aufgeklärt sein. Vielleicht lässt sich das Problem — in Übereinstimmung mit der Faustschen Betrachtungsweise — besonders deutlich in folgender Form darstellen: Moleküle einer Verbindung Aceton-Chloroform setzen den normalen (nach der Mischungsregel bezeichneten) Dampfdruck P einer idealen Aceton-Chloroform-Mischung auf den Wert π herab, sodass im Sinne des Raoultschen Gesetzes die relative Dampfdruckverminderung

$$\frac{P-\pi}{P} \qquad \text{oder} \qquad 1-\frac{\pi}{P}$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 444 (1921).

gleich oder wenigstens angenähert proportional dem Molenbruch der Aceton-Chloroform-Verbindung in der Lösung ist. Herr Dr. Faust hat nun gezeigt, dass der Bruch $\frac{\pi}{P} < 1$ mit wachsender Temperatur sich der Zahl 1 nähert. Damit wird die vorstehend formulierte relative Dampfdruckerniedrigung, also auch der Molenbruch, d. h. die Konzentration des Verbindungsproduktes mit steigender Temperatur kleiner.

3. Die statische Methode, die von Gerhard C. Schmidt angewandt wurde, erscheint uns elegant und brauchbar. Jedenfalls möchten wir uns, ohne sie praktisch zu kennen, einer Kritik enthalten. Was die dynamische Methode anbelangt, so mag Gerhard C. Schmidt in seiner kritischen Beurteilung bestimmter Ausführungsformen Recht haben. Trotzdem halten wir die dynamische Methode für mindestens gleichwertig, falls man alle hierbei gemachten Erfahrungen beobachtet und die erkannten Fehlerquellen vermeidet. Wir verweisen in dieser Hinsicht auf unsere früheren Veröffentlichungen[1]). In der Experimentalarbeit, die Herr Dr. Faust vor dem Kriege im Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie ausführte und mit einem von uns veröffentlichte, hat er sich alle apparativen und methodischen Vorteile zunutze gemacht, die sich zur präzisen Bestimmung des Siedepunktes und der Dampfzusammensetzung ergeben hatten. Wir halten deshalb die so gewonnenen Daten für durchaus einwandsfrei.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **58**, 543 (1907); **63**, 177 (1908); **90**, 129 (1915).

Berlin-Dahlem, November 1921.

Über den Dampfdruck binärer Gemische.

Von

H. Cassel.

(Eingegangen am 15. 12. 21).

Unter diesem Titel hat Herr G. C. Schmidt kürzlich[1]) die Ergebnisse von Dampfdruckmessungen an elf verschiedenen Gemischen mitgeteilt und aus diesem Beobachtungsmaterial den Schluss gezogen, dass die Dolezalek sche Theorie der binären Gemische als ein angemessener Ausdruck der Tatsachen nicht angesehen werden kann und daher nicht länger aufrecht erhalten werden darf.

Es soll hier unerörtert bleiben, inwiefern die neue von Herrn Schmidt ausgearbeitete Methode der statischen Dampfdruckmessung der dynamischen Methode überlegen ist, und ob den früheren Beobachtern systematische Fehlerquellen entgangen sind. Vielmehr beschäftigt uns die Frage, ob die von Herrn Schmidt konstatierten Widersprüche gegen die Theorie von Dolezalek mit Recht als solche gewertet werden dürfen und nicht etwa nur scheinbare Widersprüche darstellen, die mit dieser Anschauung ganz gut verträglich sind.

Wenn man den Grundgedanken der Dolezalek schen Theorie mit H. G. Möller[2]) als ein allgemeines Prinzip der additiven Superposition bezeichnet, so bedarf diese Formulierung, um Missverständnisse auszuschliessen, noch der näheren Erläuterung, weil die Anwendung dieses Prinzips mehrere besondere und voneinander unabhängige Voraussetzungen einschliesst und Hilfsannahmen erfordert, die vielleicht nicht immer mit der wünschenswerten Deutlichkeit hervorgehoben wurden.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **99**, 71 (1921).

[2]) Physik. Zeitschr. **22**, 161 (1921).

Die Theorie von Dolezalek[1]) lässt sich am besten als ein Spezialfall der von Planck[2]) im Anschluss an das Nernstsche Wärmetheorem entwickelten Theorie der beliebig stark konzentrierten Lösungen darstellen, in welche sie die folgenden beschränkenden Annahmen einführt[3]).

I. Monomolekulare Flüssigkeiten, die chemisch nicht aufeinander einwirken, entwickeln, wenn sie sich bei konstantem Druck vermischen, keine Mischungswärme.

II. Alle Abweichungen von dem durch I. gekennzeichneten Verhalten sind durch chemische Vorgänge beim Mischen bedingt.

III. Die aus I. folgenden Gesetzmässigkeiten gelten im Falle II. für die im chemischen Gleichgewicht befindlichen Komponenten und ihre Zerfallsprodukte oder Verbindungen.

IV. In jeder Phase eines mehrphasigen Systems kommen alle, und zwar die nämlichen Molekülgattungen vor, die in der mit dem System im Gleichgewicht befindlichen Gasphase enthalten sind, wenn auch die Menge derselben in speziellen Fällen verschwindend klein sein mag.

Für die Diskussion der nach der Methode von Herrn Schmidt gemessenen Dampfdrucke genügt es, auf die ersten beiden Voraussetzungen Bezug zu nehmen, durch welche das Verhalten „idealer Gemische" bestimmt ist.

Nach der Planckschen Theorie folgt aus der Annahme I.:

$$U_m + pV_m = x_1 (U_1 + pV_1) + x_2 (U_2 + pV_2)$$

(x bedeutet den Molbruch), wenn man sie in den Ausdruck für die „charakteristische Funktion" eines Gemisches einsetzt, die Additivität folgender molekularer Eigenschaften:

$$V, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \quad U, \quad c_v, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p, \quad c_p \text{ usw.}$$

Ferner ergibt sich der Satz: Die Entropieänderung beim Mischen zweier idealer Stoffe ist unabhängig von der Art der gemischten Moleküle und hat denselben Betrag wie bei der Mischung der gleichen Anzahl von Molekülen zweier idealen Gase.

Ausserdem enthält die Theorie von Dolezalek noch eine Reihe wenigstens bei tieferen Temperaturen zulässiger Hilfsannahmen:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 727 (1908); **71**, 191 (1910); **83**, 45 (1913); **93**, 585 (1919); **94**, 72 (1920).

[2]) Thermodynamik, 3. Aufl. 1911, S. 278 ff.

[3]) Vgl. M. B. Wagner, Zeitschr. f. physik. Chemie **94**, 592 (1920); **95**, 15, 37 (1920) und H. Cassel, Zeitschr. f. Physik **2**, 71 (1920).

a) Dampf in der Nähe des Sättigungspunktes befolgt das Gesetz von Boyle-Gay Lussac.

b) Gemische von Dämpfen gehorchen dem Gesetz von Dalton.

c) Denkt man sich die Mischung zweier idealer Flüssigkeiten durch isotherme reversible Destillation[1]) bewirkt, so soll die bei diesem Prozess entwickelte Wärmemenge der bei konstantem Druck entwickelten Mischungswärme gleich gesetzt werden dürfen:

$$-RT^2\frac{d}{dT}\left(x_1 \ln\frac{P_1}{p_1} + x_2 \ln\frac{P_2}{p_2}\right) = 0.$$

Auf Grund derselben Annahmen ergibt sich für die Entropieänderung beim Mischen zweier idealer Flüssigkeiten der Ausdruck:

$$-R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) = R\left(x_1 \ln\frac{P_1}{p_1} + x_2 \ln\frac{P_2}{p_2}\right).$$

Die beiden letzten Gleichungen können nur erfüllt sein, wenn $p = xP$, d. h. wenn das Raoult sche Dampfdruckgesetz für alle Mischungsverhältnisse gilt. Dieses Gesetz gilt aber nur unter den Voraussetzungen a), b) und c).

Ersetzt man die Hilfsannahme a) durch die allgemeinere Voraussetzung, dass sich die Zustandsgleichung eines Dampfes in der Nähe des Sättigungspunktes durch

$$p = \frac{RT}{v} - \frac{A}{v^2}$$

darstellen lässt, wo A eine von der Natur des Stoffes abhängige Temperaturfunktion bedeutet, während die Hilfsannahmen b) und c) beibehalten werden, so gelangt man bei der Betrachtung des durch isotherme reversible Destillation bewirkten Mischungsvorganges in analoger Weise wie vorher zu der Folgerung, dass $s = xS$ ist, wo S die Dichte gesättigten Dampfes über einem reinen Stoff und s seine Dampfdichte über dem Gemisch bedeutet. Da das Verhältnis $\frac{s}{S}$ nur im Fall, dass $A = 0$ ist, mit dem Verhältnis $\frac{p}{P}$ übereinstimmt, so hat man also schon bei geringfügigen Abweichungen des Dampfes von dem Verhalten eines idealen Gases ein Abweichen der Dampfdruckisotherme von der geraden Linie zu erwarten, ohne dass in diesem Falle auf chemische Vorgänge bei der Mischung geschlossen werden darf.

Die Hilfsannahmen a), b) und c) sind natürlich um so zweifelhafter, je mehr sich der Zustand eines Gemisches dem Gebiet der

[1]) Vgl. Nernst, Theoret. Chemie 1913, S. 111.

kritischen Erscheinungen nähert. Für Temperaturen, bei denen einem gewissen Intervall der Molbruchabszisse nur einphasige Zustände zugeordnet sind, kann das Raoultsche oder ein ähnliches Dampfdruckgesetz offenbar unmöglich gelten. Daher hat denn auch Dolezalek bei der Behandlung der Gaslöslichkeit[1]) die Hilfsannahme a) als einen unwesentlichen Bestandteil seiner Theorie fallen lassen.

Wenn also die Messung des Dampfdruckes idealer Gemische bei höheren Temperaturen Abweichungen von der Geradlinigkeit erkennen lässt, so ist darin kein Widerspruch gegen die Theorie von Dolezalek zu finden. Ein Widerspruch würde zwar vorliegen, wenn sich erweisen sollte, dass die Grundannahme I. oder die sich daraus unmittelbar ergebenden Folgerungen nicht richtig sind. Zu diesem Schluss können aber die bisherigen Beobachtungen nicht berechtigen.

Die Bemerkung dürfte von Interesse sein, dass unter den Voraussetzungen a), b) und c) auch die kinetische Theorie der binären Gemische von van der Waals zu dem Resultat führt, die Krümmung der Dampfdruckisotherme müsse mit steigender Temperatur mehr und mehr abflachen. Nach dieser Theorie[2]) gilt nämlich für den Totaldruck die Formel:

$$P = p_1 x_1 e^{-\frac{A_1 - A_1'}{RT}} + p_2 x_2 e^{-\frac{A_2 - A_2'}{RT}}.$$

Hierin bedeutet A bzw. A' die Wärmemenge, welche nötig ist, um ein Mol einer Komponente aus dem reinen bzw. gemischten kondensierten Zustand in den gesättigten Dampfes überzuführen. Offenbar verschwinden die Exponentialglieder mit steigender Temperatur asymptotisch, so dass alsdann die Dolezalek sche Formel übrig bleiben würde.

Mit demselben Recht, mit dem man das Beobachtungsmaterial von Herrn Schmidt zu Ungunsten der Dolezalek schen Theorie interpretiert, müsste daher auch auf die Unhaltbarkeit der van der Waalsschen Theorie der binären Gemische geschlossen werden.

Herr Schmidt[3]) kommt zu dem beiden Theorien widersprechenden Ergebnis:

„Bei tiefen Temperaturen geben alle Flüssigkeitsgemische Gerade." Indessen erscheint dieser Befund wenig überraschend, wenn man bedenkt, dass mit dem Dampfdruck der reinen Stoffe auch der von Ge-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **71**, 204 (1910).

[2]) Vgl. J. C. van Laar, Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 723 (1910) und Frank Tinker, Phil. Mag. **32**, 295 (1916).

[3]) Loc. cit.

mischen im allgemeinen kleiner wird. Je niedriger die Temperatur ist, um so kleiner wird ihrem absoluten Werte nach die Abweichung des Totaldrucks von der Mischungsregel ausfallen. Darum hat Dolezalek in seinen Arbeiten sinngemäss nicht die absolute Abweichung, sondern die relative Abweichung vom additiven Verhalten als massgebend für den Kurventypus in Betracht gezogen und bei der Konstruktion seiner Kurven den Massstab dementsprechend gewählt.

Unter diesem Gesichtspunkt erscheinen auch die von Herrn Schmidt mitgeteilten Beobachtungen in ganz anderem Lichte. Um nur ein Beispiel herauszugreifen, beträgt hiernach die relative Abweichung von der Geraden beim Benzol-Toluol-Gemisch für den Molbruch 0·5, also in der Nähe der grössten Abweichung bei:

20°	40°	60°	80°	100°	120°
1·0%	2·4%	1·5%	1·5%	1·6%	1·2%

Solange nicht feststeht, auf wieviel Prozent die Genauigkeit der neuen statischen Methode der Dampfdruckmessung in den verschiedenen Temperaturbereichen eingeschätzt werden darf, kann daher nicht ermessen werden, welches Gewicht den beobachteten Abweichungen von der Geradlinigkeit der Dampfdruckisotherme beizulegen ist.

Zum Schluss sei noch ausdrücklich betont, dass die Theorie von Dolezalek über die spezielle Form der Zustandsgleichung reiner gasförmiger, flüssiger oder fester Stoffe keinerlei konkrete Voraussetzung ausspricht, ebensowenig wie die Hauptsätze der Thermodynamik. Für die Wahl der Zustandsgleichung von Gemischen legt die Theorie von Dolezalek allerdings gewisse allgemeine Beschränkungen auf. Die Art dieser Bedingungen ist durch das Prinzip der Additivität der Eigenschaften vorgeschrieben. Die Einfachheit der Dolezalekschen Anschauung im Gegensatz zu den komplizierteren Ansätzen von van der Waals oder H. Jahn hat sich an zahlreichen Beispielen mit so erstaunlicher Genauigkeit bewährt[1]), dass ihre heuristische Bedeutung als brauchbare Arbeitshypothese nicht geleugnet werden kann.

[1]) Vgl. insbesondere A. Schulze, Zeitschr. f. Elektrochemie **18**, 77 (1912), Physik. Zeitschr. **13**, 425 (1912); F. Dolezalek u. F. Speidel, Zeitschr. f. physik. Chemie **94**, 72 (1920); F. Clotofski, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **114**, 1 (1920) und W. Deutschmann, Zeitschr. f. physik. Chemie **95**, 385, 428 (1920).

Charlottenburg, Institut für physik. Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule. Dezember 1921.

Binäre Flüssigkeitsgemische.

Von

Alfred Schulze.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 2. 22.)

In seiner Arbeit „Über den Dampfdruck binärer Gemische“ teilt Herr G. C. Schmidt[1]) die Dampfdruckmessungen von elf Gemischen mit, die in seinem Institut von seinen Schülern ausgeführt worden sind. Er kommt dabei zu dem Ergebnis, dass eine Reihe von Folgerungen aus der Dolezalekschen Theorie der binären Gemische, welche den Einfluss der Temperatur auf den Verlauf der Isothermen zum Gegenstand haben, durch die Versuche nicht bestätigt wird, und somit die Theorie nicht länger aufrecht erhalten werden könne. Die Dolezalek sche Theorie fasst er in drei Sätze zusammen, die nach seiner Ansicht nicht mit dem Tatsachenmaterial im Einklang stehen. Es soll nun im folgenden gezeigt werden, dass die von Herrn Schmidt angeführten Einwände gegen die Theorie nicht aufrecht zu erhalten sind, und dass vielmehr sein Beobachtungsmaterial eine wunderbare Bestätigung der Dolezalek schen Theorie gibt.

Auf die von Herrn Schmidt ausgearbeitete statische Methode der Dampfspannungsmessungen einzugehen, erübrigt sich, da dies bereits ausführlich von Herrn O. Faust[2]), sowie von den Herren Beckmann und Liesche[3]) geschehen ist.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **99**, 71 (1921).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **101**, 94 (1922).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **101**, 102 (1922).

An die Spitze der Dolezalekschen Theorie stellt Herr Schmidt den Satz: „zwei Flüssigkeiten, die nur aus Monomolekülen bestehen und keine Verbindung miteinander eingehen, geben bei allen Temperaturen Gerade“ und sagt, dass die Umkehrung dieses Satzes: „Geben zwei Flüssigkeiten Gerade, so bestehen beide aus Einfachmolekülen“ keine allgemeine Gültigkeit hat, was auch in völligem Einklang mit der Theorie steht. Als Beispiel hierfür ist das Gemisch Methylalkohol-Äthylalkohol angeführt, das bei den Temperaturen von 20° bis 100° geradlinig verläuft, trotzdem jede der beiden Komponenten stark assoziiert ist. Das merkwürdige Verhalten dieser Gemische bezüglich ihrer Dampfspannungen lässt sich dadurch erklären, dass zu der Assoziation sich noch eine gegenseitige Bindung der Moleküle gesellt, die die Dampfdrucke der Mischungen herabdrückt. Infolge der Übereinanderlagerung dieser beiden chemischen Vorgänge kommt also der geradlinige Verlauf der Dampfspannungen zustande. Ein analoges Beispiel, bei dem eine Übereinanderlagerung dieser beiden chemischen Vorgänge auftritt, ist von Dolezalek und Schulze[1]) an dem Gemisch Äthyläther-Bromoform gefunden worden, bei dem eine sehr starke Verbindungsbildung vorhanden ist. Die hierdurch verursachten Abweichungen vom idealen Verhalten werden stark durch die Assoziation des Bromoform verringert. Beobachtung und Berechnung zeigen eine sehr gute Übereinstimmung. Wenn bei diesem Gemisch auch noch nicht Geradlinigkeit erreicht ist, so zeigt es doch, dass das Verhalten obiger Alkoholgemische eine sehr naheliegende Erklärung findet. Dem steht natürlich nichts entgegen, dass andere physikalische Eigenschaften, wie z. B. das langwellige Reaktionsvermögen, kein geradliniges Verhalten aufweisen.

Dass es ferner in keinem Widerspruch zu der Dolezalekschen Theorie steht, wenn die Dampfspannungen idealer Gemische in höheren Temperaturen auch Abweichungen von dem geradlinigen Verhalten zeigen, — ist bereits von Herrn Cassel[2]) gezeigt worden. Die Schlussfolgerung von Herrn Schmidt: „Bei tiefen Temperaturen geben alle Flüssigkeitsgemische Gerade“ steht nicht nur mit der Dolezalekschen Theorie, sondern auch mit der van der Waalsschen Theorie in Widerspruch [vgl. die Arbeit[2]) von Herrn Cassel]. — Die übrigen angeführten Einwände gegen Folgerungen dieses ersten Satzes erledigen sich von selbst.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 395 (1921).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **101**, 104 (1922).

Gemäss dem zweiten Satz der Dolezalekschen Theorie, nach dem die Dampfspannungskurven der Gemische mit Verbindungsbildung konvex nach unten verlaufen, und die Verbindung bei höheren Temperaturen zerfällt, spricht der Kurvenverlauf bei Steigerung der Temperatur nach Ansicht von Herrn Schmidt nicht zugunsten der Dolezalekschen Auffassung. — An dieser Stelle sei gleich vorweg genommen, dass allerdings bei sämtlichen Gemischen die absoluten Abweichungen von der Mischungsregel mit zunehmender Temperatur grösser werden, weil die Absolutwerte der Dampfdrucke auch wesentlich höher sind, dass dagegen die relativen Abweichungen, die einzig und allein hierfür in Frage kommen, mit wachsender Temperatur abnehmen. Bei einem Vergleich des abweichenden Verhaltens der Mischungen für verschiedene Temperaturen sind daher stets von Dolezalek und seinen Schülern die Kurven in relativem Mass dargestellt worden. Dann sieht man auch, dass das Aceton-Chloroform-Gemisch den von der Theorie geforderten Bedingungen voll und ganz genügt, wie Herr Faust in der angeführten Arbeit nicht nur an Hand der Messungen von Herrn Schmidt, sondern auch einer Reihe anderer Forscher bewiesen hat.

Hierher gehören auch die Gemische Benzol-Äthyläther und Benzol-Chloroform, bei denen die Abweichungen von der Geraden so klein sind, dass aus ihnen keine Gesetzmässigkeit herauszulesen ist. Denn die prozentischen Abweichungen von Benzol-Äther-Mischungen bei 20° sind positiv, während sie bei 40° denselben negativen Betrag haben, der mit steigender Temperatur sich nicht ändert. Für Benzol-Chloroform-Mischungen sind die Abweichungen von der Mischungsregel (die Kurven sind konvex) über das ganze Temperaturgebiet von 20° bis 100° unregelmässigen Schwankungen unterworfen, so dass es bei diesen beiden Gemischen vornehmlich Beobachtungsfehler sind, die den Verlauf der Kurven gefälscht haben. Eigene Messungen[1]) verschiedener physikalischer Eigenschaften dieser beiden Gemische zeigen durchweg den für die Verbindungsbildung charakteristischen Verlauf.

Bei dem dritten Satz Dolezaleks, der besagt, dass die Dampfdruckkurve von einem Gemisch, dessen eine Komponente nur aus Monomolekülen besteht und dessen andere Komponente assoziiert ist, nach unten konkav ist und sich bei der Erhöhung der Temperatur infolge des Zerfalls der Molekülkomplexe allmählich den Geraden nähern muss, kommt Herr Schmidt auf Grund seines Beobachtungsmaterials eben-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **97**, 388 (1921).

falls zu dem Resultat, dass die Theorie nicht erfüllt ist. Denn nach seiner Ansicht nimmt bei Erhöhung der Temperatur die Konkavität dauernd zu, so dass er auch bei Assoziationsgemischen den Schluss zieht, dass die Beziehung zwischen Dampfdruck und Molverhältnis sich in tiefen Temperaturen durch eine Gerade darstellen lässt. Für diese Art von Gemischen hat Herr Schmidt eine ganze Reihe von Beispielen angeführt. Dass auch diese die Forderungen der Dolezalekschen Theorie erfüllen, soll im folgenden kurz gezeigt werden.

Zunächst ist das Gemisch Benzol-Methylacetat angeführt, das bei 20°, 40°, 60°, 80° und 90° untersucht ist. Obenstehendes Kurvenbild zeigt, dass die Abweichungen mit zunehmender Temperatur in der Tat kleiner werden. Der Masstab in dieser graphischen Darstellung ist derart, dass der jeweilige Dampfdruck des Methylacetats als Einheit

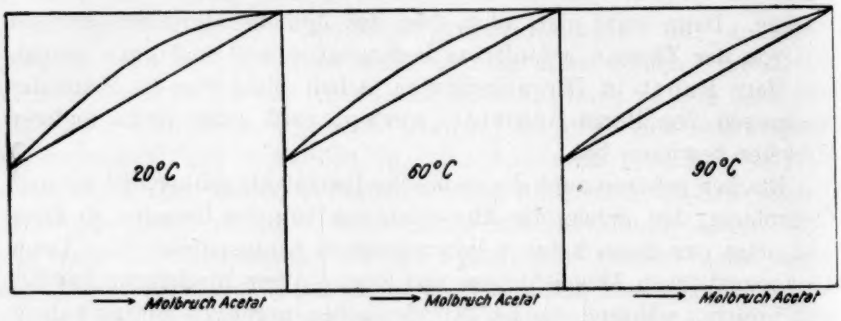


Fig. 1.

gewählt ist, wodurch die drei Kurvenbilder direkt miteinander verglichen werden können. Herr Faust hat in seiner obenerwähnten Arbeit die relativen Abweichungen durch den Quotienten $\frac{\pi}{P}$ dargestellt, wo π der gemessene Dampfdruck und P der nach der Mischungsregel berechnete ist. Bei dieser Betrachtungsweise fallen die Unterschiede der Dampfdrucke der beiden Komponenten fort und ebenso wird hierdurch der Temperatureinfluss auf den Dampfdruck eliminiert, so dass einzig und allein der Temperatureinfluss auf die chemische Zusammensetzung des Flüssigkeitsgemisches übrig bleibt. Wendet man diese Rechnung auch auf das vorliegende Gemisch an, so ergibt sich ebenfalls eine deutliche Abnahme der Grösse $\frac{\pi}{P}$ mit wachsender Temperatur (siehe Tabelle 1). Aus dem Verlauf dieses Quotienten kann man

auch einen Schluss auf die Genauigkeit der Dampfspannungsmessungen machen. Herr Schmidt sagt nun: „Benzol-Methylacetat gibt bei 0° eine Gerade“. Leider sind die Messungen bei 0° nicht angeführt. Ein

Tabelle 1.

Dampfdrucke von Benzol-Methylacetat

(nach G. C. Schmidt).

π = gemessene Dampfdrucke.

P = nach der Mischungsregel berechnete Dampfdrucke.

Molbruch Methyl-Acetat	20°			40°			60°		
	π	P	$\frac{\pi}{P}$	π	P	$\frac{\pi}{P}$	π	P	$\frac{\pi}{P}$
0	76·5	—	1·000	185·5	—	1·000	394	—	1·000
0·1	94·5	86·0	1·099	228·5	207·7	1·100	473	440·0	1·075
0·2	107	95·4	1·122	262	229·8	1·140	542	486·0	1·115
0·3	122	104·9	1·163	290	252·0	1·151	606	532·0	1·139
0·4	134	114·3	1·172	312	274·1	1·138	662	578·0	1·145
0·5	144·5	123·8	1·167	335	296·3	1·131	713	624·0	1·143
0·6	154	133·2	1·156	356	318·4	1·118	752	670·0	1·122
0·7	162	142·7	1·135	375	340·6	1·101	787	716·0	1·099
0·8	166	152·1	1·091	388	362·7	1·070	814	762·0	1·068
0·9	168	161·6	1·040	400	384·9	1·039	840	808·0	1·040
1·0	171	—	1·000	407	—	1·000	854	—	1·000

Molbruch Methyl-Acetat	80°			90°		
	π	P	$\frac{\pi}{P}$	π	P	$\frac{\pi}{P}$
0	755	—	1·000	1015	—	1·000
0·1	905	841·5	1·075	1193	1138·2	1·048
0·2	1032	928·0	1·112	1357	1261·4	1·076
0·3	1142	1014·5	1·126	1507	1384·6	1·088
0·4	1246	1101·0	1·132	1647	1507·8	1·092
0·5	1340	1187·5	1·128	1783	1631·0	1·093
0·6	1420	1274·0	1·115	1906	1754·2	1·087
0·7	1488	1360·5	1·094	2015	1877·4	1·073
0·8	1543	1447·0	1·066	2103	2000·6	1·051
0·9	1592	1533·5	1·038	2182	2123·8	1·027
1·0	1620	—	1·000	2247	—	1·000

Blick auf das Kurvenbild allein schon macht es sehr unwahrscheinlich, dass die Dampfdrucke bei 0° plötzlich geradlinig verlaufen sollen, wo bei 20° bereits Abweichungen von maximal etwa 16% vorhanden sind,

die allmählich mit zunehmender Temperatur kleiner werden und bei 90° maximal 8·5% betragen.

Bei dem Gemisch Benzol-Toluol, das allerdings zu den Messungen von Mangold im Widerspruch steht, sind, wie Herr Schmidt sagt, bei 20° die Abweichungen von der Geraden so klein, dass man die

Tabelle 2.

Dampfdrucke von Benzol-Toluol

(nach G. C. Schmidt).

Molbruch Benzol	20°			40°			60°		
	π	P	$\frac{\pi}{P}$	π	P	$\frac{\pi}{P}$	π	P	$\frac{\pi}{P}$
0·0	24·5	—	1·000	64	—	1·000	148	—	1·000
0·1	30	29·8	1·007	77·5	76·2	1·017	172	172·6	0·997
0·2	36	34·9	1·032	94	88·4	1·063	203	197·2	1·029
0·3	41·5	40·2	1·032	109	100·6	1·084	229	221·8	1·032
0·4	47	45·3	1·038	122	112·8	1·082	254	246·4	1·031
0·5	51	50·6	1·008	136	125·0	1·088	278	271·0	1·030
0·6	56	55·7	1·005	148	137·2	1·079	304	295·6	1·028
0·7	62	61·0	1·016	158	149·4	1·058	329	320·2	1·027
0·8	67·5	66·1	1·021	168	161·6	1·040	354	344·8	1·027
0·9	74	71·4	1·036	178	173·8	1·024	374	369·4	1·012
1·0	76·5	—	1·000	186	—	1·000	394	—	1·000

Molbruch Benzol	80°			100°			120°		
	π	P	$\frac{\pi}{P}$	π	P	$\frac{\pi}{P}$	π	P	$\frac{\pi}{P}$
0·0	299	—	1·000	571	—	1·000	973	—	1·000
0·1	346	344·6	1·004	650	648·3	1·003	1110	1100·0	1·009
0·2	396	390·2	1·015	732	725·6	1·009	1243	1227·0	1·013
0·3	443	435·8	1·016	812	802·9	1·011	1374	1354·0	1·015
0·4	489	481·4	1·016	892	880·2	1·013	1502	1481·0	1·014
0·5	535	527·0	1·015	972	957·5	1·015	1628	1608·0	1·012
0·6	583	572·6	1·018	1048	1034·8	1·013	1737	1735·0	1·001
0·7	632	618·2	1·022	1128	1112·1	1·014	1882	1862·0	1·011
0·8	677	663·8	1·020	1207	1189·4	1·015	2007	1989·0	1·009
0·9	714	709·4	1·006	1283	1266·7	1·013	2132	2116·0	1·007
1·0	755	—	1·000	1344	—	1·000	2243	—	1·000

Isotherme unbedenklich durch eine Gerade darstellen kann. „Die bei 40° auftretenden kleinen Abweichungen bleiben jedoch bis zur höchsten Temperatur von 120° bestehen.“ Sieht man sich daraufhin mal die Tabelle 2 an, so sind bei 40° allerdings die durch den Quotienten $\frac{\pi}{P}$

gekennzeichneten Abweichungen grösser als bei 20°, bei den höheren Temperaturen sind sie jedoch wieder kleiner und derartigen Schwankungen unterworfen, dass von einer Gesetzmässigkeit kaum die Rede sein kann.

Das Gemisch Äthylacetat-Methylacetat zeigt allerdings mit wachsender Temperatur eine Zunahme der relativen Abweichungen. Wie bereits Herr Cassel[1]) zeigte, steht dies nicht im Widerspruch zu der Dolezalekschen Theorie. Denn dieses Verhalten der Gemische erklärt sich auch dadurch, dass die Dämpfe nicht mehr den idealen Gasgesetzen gehorchen, wodurch ein Grösserwerden der Abweichungen mit zunehmender Temperatur sich ohne weiteres ergibt.

Tabelle 3.

Dampfdrucke von Benzol-Methylalkohol

(nach G. C. Schmidt).

Molbruch Methyl-alkohol	20°			60°			100°		
	π	P	$\frac{\pi}{P}$	π	P	$\frac{\pi}{P}$	π	P	$\frac{\pi}{P}$
0	76·5	—	1·000	394	—	1·000	1344	—	1·000
0·1	106·5	78·3	1·360	622	414·7	1·500	2150	1456·0	1·477
0·2	128	80·0	1·600	742	435·4	1·704	2658	1568·0	1·695
0·3	139·5	81·8	1·705	802	456·1	1·758	2845	1680·0	1·693
0·4	144	83·5	1·725	811	476·8	1·701	2875	1792·0	1·604
0·5	145·5	85·3	1·706	816	497·5	1·640	2889	1904·0	1·517
0·6	145	87·0	1·667	827	518·2	1·596	2894	2016·0	1·435
0·7	145	88·8	1·633	824	538·9	1·529	2884	2128·0	1·355
0·8	141·5	90·5	1·564	782	559·6	1·397	2837	2240·0	1·267
0·9	123	92·3	1·333	718	580·3	1·237	2723	2352·0	1·158
1·0	94	—	1·000	601	—	1·000	2464	—	1·000

Bei den andern Gemischen: Benzol-Schwefelkohlenstoff, Toluol-Schwefelkohlenstoff, Chloroform-Schwefelkohlenstoff und Benzol-Methylalkohol ist die Konkavität bei der tiefsten Temperatur am grössten und nimmt mit wachsender Temperatur ständig ab. Es soll dies nur noch an dem einen Beispiel: Benzol-Methylalkohol gezeigt werden, wo die Konkavität besonders ausgeprägt ist; bei den anderen Beispielen ist das Verhalten der Dampfspannungen der Gemische ganz analog. Die Dampfspannungen von Benzol-Methylalkohol sind bei den Temperaturen: 20°, 40°, 60°, 80°, 100° gemessen; in Tabelle 3 sind nur

[1]) Loc. cit.

die bei 20°, 60° und 100° angeführt, die Konkavität ist durch den Quotienten $\frac{\pi}{P}$ dargestellt. Dies führt deutlich vor Augen, dass die Dampfdrucke der Gemische mit zunehmender Temperatur allmählich sich der Geraden nähern.

Aus all dem geht also hervor, dass die von Herrn Schmidt gegen die Dolezalek sche Theorie erhobenen Einwände sich nicht aufrecht erhalten lassen, dass vielmehr die Folgerungen aus dieser Theorie gut durch die Messungen von Herrn Schmidt bestätigt werden.

Charlottenburg, Januar 1922.

Über die Reduktions- und Oxydationswirkungen von Wechselströmen.

Eine Studie über die Reaktionskinetik in heterogenen Systemen.

Von

Oscar Collenberg und Sven Bodforss.

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 1. 22.)

Durch eine lange Reihe ausführlicher Untersuchungen ist bekannt, dass symmetrischer Wechselstrom bedeutende elektrochemische Effekte hervorbringen kann. Die am meisten bekannten von diesen Arbeiten sind die Wechselstromelektrolysen von Cyankalium mit Metallelektroden. Wie Le Blanc und Schick[1]), Petit und Brochet[2]) zeigten, gehen die Metalle dabei als komplexe Cyanide in Lösung und die Stromausbeute ist ziemlich gut, wenn die Frequenz des Stromes nicht allzu hoch ist.

Die Wirkung des Wechselstromes kann in diesen Fällen als eine Oxydation betrachtet werden.

Solche Oxydationswirkungen sind auch in einer Mehrzahl von Fällen beobachtet worden.

So hat Wartenberg[3]) gefunden, dass bei der Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure mit überlagertem (d. h. unsymmetrischem) Wechselstrom stark ozonhaltiger Sauerstoff erhalten wurde.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 213 (1903); Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 636 (1903); **11**, 8 (1905).

[2]) Ann. de Chim. et de Phys. [8], **3**, 433 (1904); [8], **5**, 307 (1905).

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 812 (1911).

Nach Grube und Gmelin[1]) entsteht unter denselben Bedingungen in Kalilauge mit Eisenelektroden Kaliumferrat in so guter Ausbeute, dass die Methode als Darstellungsverfahren mit Vorteil benutzt werden kann.

Diese zwei letztgenannten Versuche sind wie gesagt mit unsymmetrischem Wechselstrom ausgeführt. Auch rein sinusförmiger Wechselstrom kann Oxydationswirkungen ausüben. So hat neuerdings Jirsa[2]) auf diese Weise aus Kaliumplumbit Plumbat erhalten.

Tommasi[3]) konnte die Oxydation von Chlorat zu Perchlorat, Arsenit zu Arsenat und Ferro- zu Ferrisalz feststellen. Doch sind diese, übrigens rein qualitativen Versuche, mit den übrigen nicht vergleichbar, weil kein reiner Wechselstrom, sondern nur langsam kommutierter Gleichstrom verwendet wurde.

Ein Wechselstrom kann mitunter auch eine Reduktionswirkung hervorrufen.

Sehen wir von der letztgenannten Arbeit von Tommasi ab, wo auch eine solche Wirkung beobachtet wurde (Salpetersäure zu Ammoniak, Ferri- zu Ferrosalz), so sind noch verschiedene Fälle von solchen Reduktionswirkungen bekannt.

Nach Couchet und Chauffat[4]) werden Nitrate zu Nitriten reduziert.

Von ganz besonderem Interesse scheinen uns die Angaben von Pearce und Couchet[5]) über die Wechselstromreduktion von Eisenalaun zu sein. Sie geben an, dass dieser Reduktionseffekt mit Platinelektroden gering ist, stärker mit Elektroden aus Aluminium, Blei und Cadmium und fast quantitativ mit Eisen.

Mit quantitativer Stromausbeute bei einer Wechselstromelektrolyse ist derjenige Effekt zu betrachten, der aus dem Faradayschen Gesetz berechnet wird, wenn als Stromstärke die mittlere Stromstärke $J_{\text{med.}}$ eingeführt wird.

Beim reinen Sinusstrom gilt:

$$J_{\text{med.}} = J_{\text{eff.}} \cdot \frac{2 \cdot \sqrt{2}}{\pi} = 0{\cdot}9 \cdot J_{\text{eff.}} .$$

Wenn also Ferrisulfat von dem Strome zu Ferrosulfat reduziert und dieses umgekehrt zu Ferrisalz oxydiert wird, ist a priori zu be-

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 153 (1920).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **94**, 1 (1920).
[3]) Journ. Phys. Chem. **2**, 229 (1898).
[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie **13**, 410 (1907).
[5]) Compt. rend. **138**, 361 (1904).

haupten, dass man bei Wechselstromelektrolyse von Eisensalzen wenigstens unter gewissen Bedingungen einen Gleichgewichtszustand erreichen könnte, d. h. der Strom würde unter den gegebenen Verhältnissen keine sichtbaren Wirkungen ausüben.

Dieser Gleichgewichtszustand würde, nach den zitierten Untersuchungen beurteilt, für verschiedene Elektroden verschieden ausfallen.

Qualitative Vorversuche zeigten uns auch, dass diese Annahme wenigstens wahrscheinlich sein konnte.

Wir benutzten zu diesen Versuchen den Wechselstrom des hiesigen Beleuchtungsnetzes (48 Per. 150 Volt). Wurde mit diesem unter Verwendung von Platinelektroden (10 qcm) und etwa 2 Amp. eine Ferrosulfatlösung elektrolysiert, so konnte nach wenigen Minuten die Bildung von Ferrisalz (Entstehung von Berlinerblau und Ferrirhodanid) gezeigt werden.

Ferrisulfatlösung gab unter denselben Bedingungen kleine Mengen Ferrosalz, das mit Permanganat und Ferricyankalium nachgewiesen werden konnte.

Gleichzeitig dehnten wir diese Versuche auf eine ganze Reihe anderer Körper aus. Eine von den in diesem Zusammenhang gemachte Beobachtung mag hier erwähnt werden.

Wie bekannt, lassen sich Vanadinsalze sehr leicht elektrolytisch reduzieren und es kann diese Reduktion unter Verwendung zweckmässiger Kathodenmetalle bis zur zweiwertigen Sättigungsstufe getrieben werden.

Unter Verwendung von Tondiaphragma und Quecksilberkathode stellten wir aus einer Lösung von Ammoniumvanadat in verdünnter Schwefelsäure eine Lösung von Vanadosulfat her. Wenn wir nachher, ohne die Elektrolyse zu unterbrechen, den Gleichstrom mit einem 48-periodigen Wechselstrom überlagerten, so dass ein schwach unsymmetrischer Wechselstrom erhalten wurde, ging das Vanadosulfat unter Wasserstoffentwicklung schnell in Vanadisulfat über. Auch eine mehrere Stunden fortgesetzte Elektrolyse änderte diese Zusammensetzung nicht. Das Valenzstadium der Vanadinverbindung wurde in üblicher Weise durch Titrieren mit Permanganat, Reduktion mit schwefliger Säure und nochmalige Titration bestimmt.

Der Wechselstrom hat in diesem Falle also oxydierend gewirkt; die Oxydation hat sich unter den gegebenen Bedingungen nur bis zu der dreiwertigen Sättigungsstufe erstreckt.

Wir kehren zu den Versuchen mit den Eisensalzen zurück. Die erhaltenen Effekte waren sehr klein, auch bei Verwendung von starken

Strömen und hohen Stromdichten. Wurden statt Platin andere Metalle als Elektroden verwendet, so konnte auch in mehreren Fällen ein positiver Effekt beobachtet werden, obgleich dieser immer sehr klein war. Das gebildete Ferrisalz wurde kolorimetrisch nach Willstätter[1] bestimmt.

Es ist also deutlich, dass, wenn ein Gleichgewichtszustand wirklich existiert, dieser weit nach der Ferrorichtung verschoben sein muss, was ja auch aus den Arbeiten von Pearçe und Couçhet hervorgeht.

Immerhin ist es offenbar, dass bei den meisten Metallen die ganze Reduktionswirkung nicht ein Effekt des Stromes ist, sondern zum Teil durch rein chemische Einwirkung des Metalles auf die Lösung zustande gekommen ist. Es ist ja übrigens bekannt, dass sowohl Kupfer[2] als auch Gold[3] Ferrisalze reduzieren.

Wir wurden also gezwungen, ehe das elektrochemische Problem in Angriff genommen werden konnte, die rein chemischen Effekte zu untersuchen, und zwar unter denselben Bedingungen, die bei den späteren Elektrolysen in Frage kommen konnten.

Diese chemischen Untersuchungen sind in dem ersten Teil dieser Arbeit niedergelegt, nachher haben wir diejenigen Resultate der Wechselstromelektrolyse behandelt, die von etwas grösserem Interesse für uns waren.

I. Die Auflösung von Metallen in Ferriammoniumsulfatlösung.

Über die Reaktionskinetik in heterogenen Systemen liegen schon eine Menge ausführlicher Untersuchungen vor; besonders sind hervorzuheben die Arbeiten von Palmaer und Ericsson-Aurén[4] über die Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in Schwefelsäure und die von Brunner[5], über Auflösung von organischen Säuren in Wasser, und von Metallen und Metallverbindungen in Säuren.

Die erstgenannten Forscher betrachten die Auflösung hauptsächlich als ein elektrochemisches Problem, indem sie annehmen, dass die fremden Metalle, die in kleinen Mengen das Zink verunreinigen, mit dem Zink Lokalelemente bilden, deren EMK die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt.

[1] Ber. d. d. chem. Ges. **53**, 1152 (1920).
[2] Schluederberg, Chem. Zentralbl. 1909, I, 66.
[3] Caughey, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 1261 (1909).
[4] Zeitschr. f. anorg. Chemie **27**, 209 (1901); Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 1 (1902)
[5] Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 56 (1904).

Brunner indessen schliesst sich der Annahme von Noyes, Whitney[1]) und Nernst an, laut deren die Auflösungsgeschwindigkeit von der Diffusionsgeschwindigkeit an der Grenze der Metalloberfläche reguliert wird[2]).

Bezeichnet x die bei der Zeit t aufgelöste Metallmenge, und F die wirksame Oberfläche der festen Phase, so gilt nach Nernst und Brunner:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D \cdot F}{\vartheta}(C - c).$$

C entspricht der Sättigungskonzentration und c der äusseren Konzentration bei der Zeit t; D ist die Diffusionskonstante und ϑ die Dicke der Diffusionsschicht; ϑ ist nur von der Umrührungsgeschwindigkeit und der Temperatur bedingt, sonst aber von der Substanz und der Lösung unabhängig, wenn die Viskosität unverändert bleibt[3]).

Die Umsetzung zwischen Metallen und Ferrisalzen vollzieht sich nach der Gleichung:

$$Me^{II} + 2Fe''' = Me'' + 2Fe''.$$

Die Geschwindigkeit dieser Umsetzung ist dem Gesetz einer monomolekularen Reaktion unterworfen, sofern man die Oberfläche des Metalles während des Versuches als konstant betrachten kann. Diese Annahme ist auch durch die unten beschriebenen Versuche bestätigt. Die Schwankungen der Reaktionskonstante K sind nur auf die unvermeidlichen Versuchsfehler zurückzuführen. Eine Abweichung bei K mit deutlichem Gange ist unter den untersuchten Metallen nur bei Zink zu finden. Das erklärt sich aber, wenn man bedenkt, dass hier zwei Reaktionen nebeneinander verlaufen: teils die Umsetzung zwischen Zink und Ferrisalz, teils die Auflösung des Metalles in der durch die Hydrolyse des Ferrisalzes freigewordenen Schwefelsäure. Ausserdem liegt bei Zink eine von den anderen Metallen etwas abweichende Versuchsbedingung vor, indem der entwickelte Wasserstoff die Diffusion beeinflusst.

Den angeführten Gründen zufolge hat sich die fragliche Reaktion für eine nähere Untersuchung über die Reaktionskinetik in heterogenen Systemen als ungewöhnlich zweckmässig erwiesen, und von diesem Gesichtspunkt aus haben wir der Reaktion unsere Aufmerksamkeit geschenkt.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **23**, 689 (1897).

[2]) Über eine etwas abweichende Auffassung vgl. Drucker, Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 693 (1901).

[3]) Über eine Erweiterung obiger Formel vgl. Heymann, Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 204 (1913).

Anordnung.

Die experimentelle Anordnung war, wie genannt, gegeben durch die Notwendigkeit, sie so ähnlich wie möglich wie die der späteren Wechselstromversuche zu gestalten.

Die verwendeten Metalle waren Kahlbaumpräparate in Blechform. Für jeden Versuch wurden zwei genau gleiche rechteckige Bleche in der Grösse 25×45 mm verwendet. Sie waren mit einem Stiel versehen, mit dessen Hilfe sie parallel miteinander in einer bestimmten Entfernung (45 ± 2 mm) in einem dünnwandigen Becherglas von 150 ccm eingesenkt werden konnten.

Die hintere Seite und der Stiel waren mit einer dünnen Paraffinschicht überzogen.

Von sämtlichen geprüften Isolationsmitteln haben wir dieses als am zweckmässigsten gefunden. Wenn die Paraffinschicht nur dünn und eben angebracht ist, kann man die Elektrode nach beendigtem Versuch herausnehmen und mit nassem Fliesspapier vorsichtig abputzen, trocknen und wägen, ohne die Paraffinschicht zu beschädigen. Blindversuche zeigten, dass dies Verfahren sehr brauchbar ist. Die Paraffinschicht nach jedem Versuch zu entfernen, wie manche Forscher angeben, betrachten wir aus Erfahrung als unerlaubt, weil man dabei nicht verhindern kann, dass in die feinen Poren der wirksamen Metalloberfläche kleine Paraffinmengen eindringen, die schwerlich wieder entfernt werden können, und die daher bei erneuertem Versuche die Benetzung der Oberfläche verhindern, wodurch diese also in unkontrollierbarer Weise kleiner ausfällt.

Die erste Voraussetzung, dass man bei diesen reaktionskinetischen Studien einige Gesetzmässigkeiten erhalten kann, ist eo ipso die konstante Oberfläche der Metalle.

Diese Voraussetzung ist nicht ohne weiteres gegeben. Eine anfänglich blanke Zinkplatte z. B. verliert in einem ätzenden Medium schnell ihren Glanz, die Oberfläche wird rauh und voll von kraterähnlichen Vertiefungen.

Nach genügend langer Einwirkung wird die Oberfläche zuletzt konstant. Diese Formierungsgeschwindigkeit ist bei den von uns verwendeten Metallen am geringsten bei Zink, am grössten bei Cadmium. Bei den entgültigen Versuchen wurden nur Bleche verwendet, die zu konstanter Wirkung formiert waren. Diese Formierung konnte manchmal durch Wechselstromelektrolyse beschleunigt werden.

Betreffs Kupfer schien es jedoch, als ob die besten und reproduzierbarsten Versuche mit für jeden Versuch neu polierten Oberflächen

zu erhalten wären, besonders um mit den Wechselstromelektrolysen vergleichbare Resultate zu bekommen.

Von denjenigen Versuchen abgesehen, die zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten dienten, sind die Messungen immer bei $18° \pm 0{\cdot}1°$ ausgeführt. Die Reaktionsgefässe befanden sich zu diesem Zwecke in einem Termostaten.

Die zur Verwendung kommenden Metalle waren: *Cu*, *Zn*, *Cd*, *Sn* und *Fe*. Betreffs des letzteren hatten wir kein ganz reines Eisen zur Verfügung. Da es von besonderem Interesse war, dieses Metall zu untersuchen, da Pearce und Couchet hier angeblich grosse Effekte bekommen hatten, wählten wir statt des unreinen Kohleneisens des Handels ein Blech aus Nickelstahl, dass ausser *Ni* und *Fe* keine in Betracht kommenden Stoffe enthielt. Der Nickelgehalt wurde zu 4·68% bestimmt.

Besondere Versuche zeigten uns, dass Bleche aus Kohleneisen und dem fraglichen Nickeleisen praktisch dieselbe Reduktionswirkung hatten. Das Nickeleisen aber hatte den Vorteil, sich schnell und gut zu formieren und sehr gut reproduzierbare Werte zu geben.

Weil Nickel elektrochemisch edler ist als Eisen, ist es wahrscheinlich, dass die Legierung sich wie reines Eisen verhält, und dass kein Nickel in Lösung gehen kann, solange noch Eisen da ist. Diese Annahme konnte auch bestätigt werden.

Das in sämtlichen Fällen verwendete Salz ist, wie genannt, Ferriammoniumsulfat (Eisenalaun). Dies Präparat dürfte die Ferriverbindung sein, die am leichtesten in reinem Zustande zu erhalten ist. Eine wässerige Lösung des Salzes ist auch einer geringen Komplexbildung zufolge weniger hydrolysiert als z. B. eine reine Ferrisulfatlösung.

Von denjenigen Versuchen abgesehen, die zur Bestimmung des Einflusses der Konzentration dienten, wurde immer mit einer 4%igen Lösung gearbeitet (4 g wasserhaltiges Salz in 100 ccm); dies entspricht einer $^1/_{24}$ molaren Lösung.

Nernst und Brunner setzen voraus, um definierbare Verhältnisse zu bekommen, dass die Diffusionsschicht konstant sein muss, was sie durch konstante Umrührungsgeschwindigkeit erreichen. Besondere Versuche zeigten uns aber, dass reproduzierbare Werte auch ohne Umrührung erhalten werden können. Diese Versuchsanordnung wurde seiner Einfachheit halber benutzt, besonders deshalb, weil wir bei den Wechselstromelektrolysen, wo eine Anzahl Versuche gleichzeitig ausgeführt wurden, sonst die Apparatur nicht hätten bewältigen können.

Übrigens kann man sagen, dass bei unseren Versuchen die Flüssigkeit selbst eine Umrührung besorgt, weil die Lösung, die an der Oberfläche der Metallelektroden sich zu Ferrosulfat + Metallsulfat umsetzt, spezifisch schwerer wird und den Blechen entlang zum Boden des Gefässes sinkt. Beim Kupfer kann man dieses Phänomen mit blossem Auge erkennen.

Die Versuche wurden immer so ausgeführt, dass die abgemessene und im Thermostat temperierte Lösung schnell in die mit den Metallblechen vorher montierten Bechergläser eingegossen wurde. Nach Verlauf einer bestimmten Zeit (gewöhnlich 1 Stunde) wurden die Bleche schnell aufgehoben, abgespült, mit Fliesspapier abgeputzt, getrocknet und gewogen. Man bestimmt auf diese Weise, wie viel Metall in Lösung gegangen ist. Der Reduktionseffekt wurde nach Umschütteln der Lösung durch Permanganattitration einer herausgenommenen Probe ermittelt.

Bei Eisen wird bei Reduktion von Eisenalaun noch 1 Mol. Ferrosulfat erhalten, das aus dem in Lösung gegangenen Eisen stammt.

Um vergleichbare Werte zu erhalten, muss diese Eisenmenge von den titrierten Werten abgezogen werden. Diese Umrechnung ist in den Tabellen aus dem durch direkte Wägung der Metallbleche ermittelten Gewichtsverlust vorgenommen. Es ist ersichtlich, dass diese Umrechnung eine neue Fehlerquelle bedeutet.

Berechnungen.

Es bedeuten

v = das Flüssigkeitsvolumen,

m = die Menge des Reaktionsprodukts nach der Zeit t (Gramm Metall oder Äquival. reduziertes Eisen),

a = die Menge aufgelöstes Metall oder reduziertes Eisen, die einer vollständigen Umsetzung entsprechen,

F = die Oberfläche des Metalls.

Es gilt dann

$$\frac{dm}{dt} = k \cdot F(a - x)$$

$$m = x \cdot v$$

$$\frac{d(xv)}{dt} = k \cdot F \cdot (a - x).$$

v ist aber während des Versuches konstant, also

$$v \cdot \frac{dx}{dt} = k \cdot F \cdot (a - x)$$

$$k = \frac{v}{t} \ln \frac{a}{a - x} \cdot$$

v kann aber in k einbezogen werden. In Briggschen Logarithmen gerechnet, bekommen wir also die einfache Formel

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a - x} \cdot$$

Die Versuchsergebnisse sind der Übersichtlichkeit halber in folgenden Tabellen und Kurven zusammengestellt.

Tabelle 1 und Fig. 1 gibt die Resultate über Metallauflösung und Reduktionseffekt als Zeitfunktion wieder. Bei Zinn konnten die

Tabelle 1.

$a_1 = 99.63$.

Metall	Zeit in Std.	Metallauflösung				Reduktionseffekt		
		x	a	$a - x$	K	x_1	$a_1 - x_1$	K_1
Cu	0·5	0·0250	0·3952	0·3702	0·057	6·20	93·43	0·056
Cu	1	0·0460	0·3952	0·3492	0·054	11·13	88·53	0·052
Cu	2	0·0890	0·3952	0·3062	0·055	22·10	77·53	0·054
Cu	3	0·1265	0·3952	0·2687	0·056	31·00	68·63	0·054
Cu	5	0·1892	0·3952	0·2060	0·056	46·0	53·63	0·054
Fe	0·5	0·0250	0·3473	0·3223	(0·064)	5·00	94·63	0·045
Fe	1	0·0410	0·3473	0·3063	0·055	10·58	89·05	0·049
Fe	2	0·0778	0·3473	0·2695	0·055	19·70	79·93	0·048
Fe	3	0·1085	0·3473	0·2388	0·054	32·90	66·73	0·058
Fe	5	0·1566	0·3473	0·1907	0·052	42·60	57·03	0·048
Cd	0·5	0·0453	0·6989	0·6536	0·058	5·93	99·70	0·053
Cd	1	0·0868	0·6989	0·6121	0·058	11·70	87·93	0·054
Cd	2	0·1542	0·6989	0·5447	0·054	20·90	78·73	0·051
Cd	3	0·2251	0·6989	0·4738	0·056	—	—	—
Cd	5	0·3281	0·6989	0·3708	0·055	44·7	54·93	0·048
Zn	0·5	0·0795	0·4064	0·3269	0·189	12·41	87·22	0·116
Zn	1	0·1623	0·4064	0·2441	0·221	24·90	74·73	0·125
Zn	2	0·2598	0·4064	0·1466	0·221	42·55	57·08	0·121
Zn	3	0·2952	0·4064	0·1112	0·188	49·53	50·10	0·100
Zn	5	0·3472	0·4064	0·0592	0·167	65·00	34·63	0·092
Sn	0·25	0·0245	0·7400	0·7155	0·058	3·08	96·55	0·055
Sn	0·50	0·0475	0·7400	0·6925	0·058	5·79	93·84	0·052
Sn	1	0·0798	0·7400	0·6602	0·050	10·68	88·95	0·049
Sn	2	0·1166	0·7400	0·6234	(0·037)	14·78	84·85	(0·035)
Sn	3	0·2138	0·7400	0·5262	0·049	25·77	73·86	0·043

Versuche nur bis zu drei Stunden fortgesetzt werden, weil das Metall bei längerer Einwirkung sich mit einem gelben Niederschlag (basische Zinnsalze?) überzog, wodurch die wirksame Oberfläche vermindert wurde.

Tabelle 2 enthält eine Zusammenstellung über die in jedem Einzelversuch aufgelöste Metallmenge und den gleichzeitigen Reduktionseffekt, beide in Äquivalenten ausgerechnet. Wir sehen, dass die Differenz immer positiv ist. Es ist immer etwas mehr Metall in Lösung gegangen als der Reduktion entspricht.

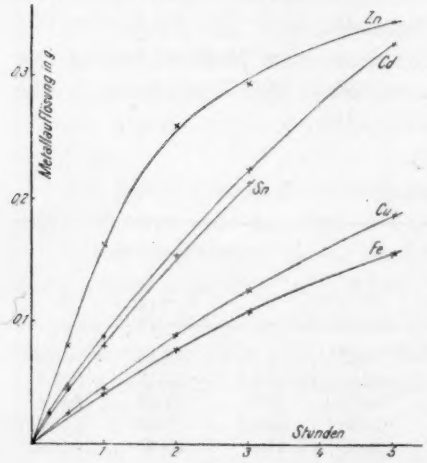


Fig. 1.

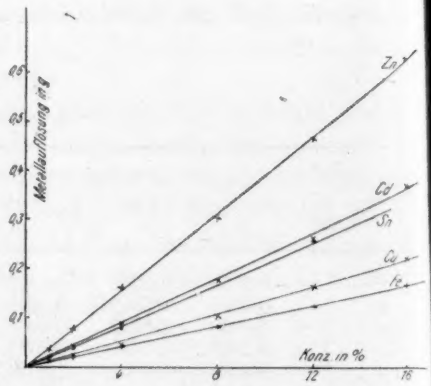


Fig. 2.

Vom Zink abgesehen, wo sich gleichzeitig zwei Reaktionen abspielen, ist die Erklärung der Differenz wahrscheinlich in der hier unvermeidlichen Oxydation des Ferrosalzes durch den Luftsauerstoff zu suchen.

Der Einfluss der Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist aus Tabelle 3 und Fig. 2 zu ersehen. In Tabelle 4 ist wie in Tabelle 2 ein Vergleich zwischen den beiden Effekten zusammengestellt.

Aus Fig. 2 geht besonders deutlich hervor, dass der Effekt innerhalb der Versuchsfehler eine lineare Funktion der Konzentration ist.

Das ist ja übrigens auch zu erwarten, wenn das fragliche System dem Gesetz einer monomolekularen Reaktion unterworfen ist:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x),$$

Tabelle 2.

Vergleich zwischen der aufgelösten Metallmenge und dem Reduktionseffekt in Äquivalenten ausgedrückt. $t = 18°$. Konzentration 4%.

Metall	Zeit in Stunden	Metallauflösung Äquiv. 10^{-3}	Reduktionseffekt Äquiv. 10^{-3}	Differenz
Cu	0·5	0·78	0·77	0·01
Cu	1	1·44	1·39	0·05
Cu	2	2·81	2·75	0·06
Cu	3	3·97	3·86	0·11
Cu	5	5·95	5·76	0·19
Fe	0·5	0·89	0·71	0·19
Fe	1	1·47	1·37	0·10
Fe	2	2·78	2·56	0·22
Fe	3	3·88	3·68	0·20
Fe	5	5·62	5·40	0·22
Cd	0·5	0·81	0·74	0·07
Cd	1	1·55	1·46	0·09
Cd	2	2·75	2·62	0·13
Cd	3	4·02	3·85	0·17
Cd	5	5·85	5·58	0·27
Zn	0·5	2·43	1·55	0·88
Zn	1	4·97	3·12	1·85
Zn	2	7·95	5·31	2·64
Zn	3	9·05	6·17	2·88
Zn	5	10·60	7·56	3·04
Sn	0·25	0·42	0·39	0·03
Sn	0·50	0·80	0·73	0·07
Sn	1	1·34	1·33	0·01
Sn	2	1·97	1·85	0·12
Sn	3	(3·63)	3·21	(0·42)

also

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x} .$$

Daraus folgt

$$\frac{a}{a - x} = e^{tk}$$

und

$$x = a\,(1 - e^{-tk}).$$

Da sämtliche Versuche in derselben Zeit (1 Stunde) ausgeführt sind, muss der Ausdruck $1 - e^{-tk}$ konstant sein und also x proportional a sein.

Eine regelmässige Abweichung dieser Proportionalität ist nur bei Lösungen schwächer als 4% zu finden. Das kann vielleicht aus der

Tabelle 3.

Einfluss der Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei 18°. Versuchsdauer 1 Stunde.

Metall	Konzentration %	Metallauflösung				Reduktionseffekt			
		x	a	$a-x$	K	x_1	a_1	a_1-x_1	K_1
Cu	1	0·0114	0·0988	0·0874	0·053	2·4	24·9	22·5	0·044
Cu	2	0·0226	0·1976	0·1750	0·053	5·45	49·82	44·37	0·050
Cu	4	0·0460	0·3952	0·3492	0·054	11·13	99·63	88·50	0·052
Cu	8	0·1017	0·7904	0·6887	0·060	25·45	199·26	173·81	0·059
Cu	12	0·1557	1·1856	1·0300	0·061	38·70	298·89	260·2	0·060
Cu	16	0·2094	1·5808	1·3714	0·062	52·30	398·52	350·12	0·056
Fe	1	0·0130	0·0868	0·0739	(0·070)	2·12	24·9	22·78	0·039
Fe	2	0·0205	0·1736	0·1531	0·055	4·45	49·82	45·37	0·041
Fe	4	0·0410	0·3473	0·3063	0·055	10·58	99·63	89·05	0·049
Fe	8	0·0825	0·6946	0·6121	0·055	21·8	199·26	177·46	0·050
Fe	12	0·1248	1·0419	0·9171	0·055	32·7	298·89	266·2	0·050
Fe	16	0·1668	1·3892	1·2224	0·056	45·8	398·52	352·7	0·053
Cd	1	0·0220	0·1747	0·1527	0·058	2·3	24·9	22·6	0·042
Cd	2	0·0443	0·3494	0·3051	0·059	5·25	49·82	44·57	0·048
Cd	4	0·0868	0·6989	0·6121	0·062	11·70	99·63	87·93	0·054
Cd	8	0·1761	1·3978	1·2217	0·058	24·05	199·26	175·21	0·056
Cd	12	0·2634	2·0967	1·8333	0·058	35·20	298·89	263·7	0·054
Cd	16	0·3709	2·7956	2·4247	0·062	47·7	398·52	350·8	0·055
Zn	1	0·0381	0·1016	0·0635	0·204	5·05	24·9	19·85	0·100
Zn	2	0·0770	0·2032	0·1262	0·207	10·65	49·82	39·17	0·104
Zn	4	0·1623	0·4064	0·2441	0·221	24·90	99·63	74·63	0·125
Zn	8	0·3027	0·8128	0·5101	0·212	51·60	199·26	147·66	0·130
Zn	12	0·4648	1·2192	0·7544	0·208	88·30	298·89	210·6	0·152
Zn	16	0·6347	1·6256	0·9909	0·225	124·5	398·52	274·0	0·162
Sn	1	0·0176	0·1850	0·1674	0·043	2·28	24·9	22·62	0·038
Sn	2	0·0398	0·3700	0·3302	0·049	4·78	49·82	45·04	0·044
Sn	4	0·0798	0·7400	0·6602	0·050	10·68	99·63	88·95	0·049
Sn	8	0·1773	1·4800	1·3027	0·055	23·53	199·26	175·73	0·055
Sn	12	0·2552	2·2200	1·9648	0·053	33·20	298·89	265·69	0·051
Sn	16	0·3720	2·9600	2·5880	0·058	48·35	398·52	350·17	0·056

ziemlich starken Hydrolyse, die in diesen Lösungen vorliegen muss, erklärt werden.

Espil[1]) hat die Auflösungsgeschwindigkeit von Selen in Kalilauge untersucht:

$$6\,KOH + (2n+1)\,Se = 2\,K_2Se_n + K_2SeO_3 + 3\,H_2O$$

und auch in diesem Falle die Proportionalität zwischen Konzentration und der pro Zeiteinheit aufgelösten Menge feststellen können.

[1]) Bull. Soc. Chim. [4], 7, 155 (1910).

Tabelle 4.

Vergleich zwischen der aufgelösten Metallmenge und dem Reduktionseffekt in Äquivalenten ausgedrückt bei verschiedenen Konzentrationen.

Metall	Konzentration %	Metallauflösung Äquiv. 10^{-3}	Reduktionseffekt Äquiv. 10^{-3}	Differenz
Cu	1	0·36	0·30	0·06
Cu	2	0·71	0·68	0·03
Cu	4	1·44	1·39	0·05
Cu	8	3·22	3·17	0·05
Cu	12	4·9	4·9	0·00
Cu	16	6·6	6·5	0·1
Fe	1	0·47	0·33	0·14
Fe	2	0·74	0·61	0·13
Fe	4	1·47	1·37	0·10
Fe	8	2·96	2·82	0·14
Fe	12	4·49	4·34	0·15
Fe	16	6·00	5·83	0·17
Cd	1	0·39	0·29	0·10
Cd	2	0·79	0·66	0·13
Cd	4	1·55	1·46	0·09
Cd	8	3·14	3·02	0·12
Cd	12	4·7	4·4	0·3
Cd	16	6·6	5·9	0·7
Zn	1	1·17	0·61	0·56
Zn	2	2·36	1·34	1·02
Zn	4	4·97	3·12	1·85
Zn	8	9·30	6·45	2·85
Zn	12	14·3	11·1	3·2
Zn	16	19·5	15·6	3·9
Sn	1	0·30	0·28	0·02
Sn	2	0·67	0·59	0·08
Sn	4	1·34	1·33	0·01
Sn	8	2·97	2·94	0·03
Sn	12	4·3	4·15	0·15
Sn	16	6·3	6·05	0·25

Betrachten wir die Tabellen, so sehen wir, dass mit Ausnahme des Zinks, wo ja zwei (simultane) Reaktionen gleichzeitig verlaufen, die unter denselben Bedingungen berechnete Reaktionsgeschwindigkeitskonstante K für die verschiedenen Metalle praktisch dieselbe ist. Noch greifbarer ist der Vergleich zwischen den in denselben Zeiten aufgelösten Metallmengen bzw. dem reduzierten Ferrisalz, alles in Äquivalenten gerechnet. Die Äquivalentzahlen stimmen leidlich gut überein.

Die untersuchten Metalle reduzieren also das Ferrisalz, trotz ihrer verschiedenen elektrochemischen Eigenschaften mit derselben Geschwindigkeit.

Dieser Tatsache entspricht ja gut die Annahme, dass die Reaktionsgeschwindigkeit im fraglichen Falle nur oder hauptsächlich von der Diffusion bestimmt wird.

Beim Eisen ist die weniger gute Übereinstimmung auf die früher erwähnte Korrektion für das aus dem gelösten Eisen stammende Ferrosulfat zurückzuführen.

Beim Zinn kann man sich die Reaktion wie folgt denken:

$$Fe_2(SO_4)_3 + Sn = 2\,FeSO_4 + SnSO_4 \qquad (1)$$

$$2\,Fe_2(SO_4)_3 + Sn = 4\,FeSO_4 + Sn(SO_4)_2. \qquad (2)$$

Im ersten Falle geht das Zinn zweiwertig in Lösung als Stannosulfat, im letzteren vierwertig als Stannisulfat. Es ist wahrscheinlich, dass die erste Reaktion die primäre ist. Das kann auch leicht nachgewiesen werden. Wenn eine Lösung von Eisenalaun einige Minuten mit einem Zinnblech in Berührung gestanden hat und die Lösung nach Entfernung der Bleche mit Quecksilberchlorid versetzt wird, erhält man einen Niederschlag von Kalomel, der abfiltriert und gewaschen, mit Ammoniak die charakteristische schwarze Färbung gibt.

Dies primär gebildete Stannosulfat setzt sich nach und nach mit messbarer Geschwindigkeit mit dem Ferrisulfat um:

$$SnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 = Sn(SO_4)_2 + 2\,FeSO_4. \qquad (3)$$

Es ist ersichtlich, dass es für die titrimetrische Bestimmung des Reduktionseffektes gleichgültig ist, ob man die anfängliche Mischung von Ferrosulfat und Stannosulfat ermittelt oder das nach vollständiger Umsetzung entstandene Ferrosulfat allein.

Die Berechnung der Reaktionskonstante K ist also unter Zugrundelegung der Gleichung (1) gemacht worden.

Die sekundäre langsame Reaktion zwischen dem Stannosulfat und dem Eisenalaun, wodurch die Konzentration des Ferrisalzes in der Nähe der Metalloberfläche nicht genau dieselbe wird wie bei *Cu* und *Cd*, macht, dass beim Zinn die Verhältnisse streng genommen mit jenen nicht genau vergleichbar sind.

Der Einfluss der Temperatur auf die fragliche Reaktion ist untersucht worden durch Bestimmung der Umsetzung mit einer 4%-igen Lösung während 1 Stunde bei 0°, 11°, 18° und 25°.

Die Effekte sind in Tabelle 5, ein Vergleich in Äquivalenten gerechnet in Tabelle 6 zusammengestellt.

Für Eisen sind keine Effektangaben bei 0° und 11° zu erhalten, weil die Bleche bei diesen Temperaturen passiv wurden und keine oder fast keine Einwirkung ausübten. Es zeigte sich mitunter ziem-

Tabelle 5.

Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Konzentration 4%. Versuchsdauer 1 Stunde. $a_1 = 99{\cdot}63$.

Metall	Temp.	Metallauflösung				Reduktionseffekt		
		x	a	$a-x$	K	x_1	a_1-x_1	K_1
Cu	0	0·0276	0·3952	0·3676	0·031	6·75	92·88	0·030
Cu	11	0·0385	0·3952	0·3567	0·045	9·54	90·09	0·044
Cu	18	0·0460	0·3952	0·3492	0·054	11·13	88·50	0·052
Cu	25	0·0587	0·3952	0·3365	0·070	12·80	86·83	0·058
Fe	18	0·0410	0·3473	0·3063	0·055	10·58	89·05	0·049
Fe	25	0·0542	0·3473	0·2931	0·074	11·49	88·14	0·053
Cd	0	0·0569	0·6989	0·6420	0·037	6·51	93·12	0·029
Cd	11	0·0736	0·6989	0·6253	0·048	9·37	90·26	0·043
Cd	18	0·0868	0·6989	0·6121	0·062	11·70	87·93	0·054
Cd	25	0·1120	0·6989	0·5869	0·076	13·47	86·16	0·063
Zn	0	0·1058	0·4064	0·3006	0·131	13·28	86·35	0·062
Zn	11	0·1391	0·4064	0·2673	0·182	20·67	78·96	0·101
Zn	18	0·1623	0·4064	0·2441	0·221	24·30	74·73	0·125
Zn	25	0·1814	0·4064	0·2250	0·257	26·22	73·41	0·132
Sn	0	0·0500	0·7400	0·6900	0·030	6·15	93·48	0·028
Sn	11	0·0737	0·7400	0·6663	0·046	9·18	90·45	0·042
Sn	18	0·0798	0·7400	0·6602	0·050	10·68	88·95	0·049
Sn	25	0·0995	0·7400	0·6405	0·062	12·84	86·79	0·060

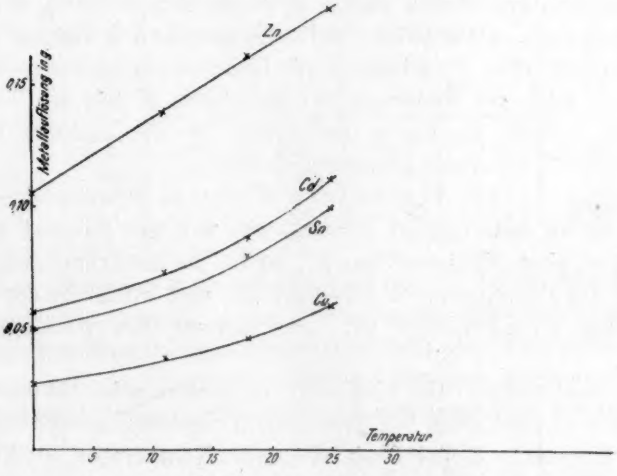


Fig. 3.

Tabelle 6.

Vergleich zwischen der aufgelösten Metallmenge und dem Reduktionseffekt bei verschiedenen Temperaturen. Konzentration 4%. Versuchsdauer 1 Stunde.

Metall	Temp.	Metallauflösung Äquiv. 10^{-3}	Reduktionseffekt Äquiv. 10^{-3}	Differenz
Cu	0	0·87	0·85	0·02
Cu	11	1·21	1·19	0·02
Cu	18	1·44	1·39	0·05
Cu	25	1·84	1·81	0·03
Fe	18	1·47	1·37	0·10
Fe	25	1·94	1·61	0·33
Cd	0	1·07	0·81	0·26
Cd	11	1·38	1·17	0·21
Cd	18	1·55	1·46	0·09
Cd	25	2·00	1·69	0·31
Zn	0	3·25	1·66	1·59
Zn	11	4·27	2·60	1·67
Zn	18	4·97	3·12	1·85
Zn	25	5·60	3·43	2·17
Sn	0	0·84	0·77	0·07
Sn	11	1·24	1·15	0·09
Sn	18	1·34	1·33	0·01
Sn	25	1·68	1·61	0·07

lich schwierig, ein einmal passiv gewordenes Eisenblech wieder völlig aktiv zu machen. Ganz aktiv wurden sie gewöhnlich erst nach stundenlanger kathodischer Polarisation mit Gleichstrom in Eisenalaunlösung.

Fig. 3 zeigt die Änderung der Konstante K mit der Temperatur. Für Zink verläuft die Kurve geradlinig, für die anderen Metalle in fast parallelen, schwach gekrümmten Bogen.

Bedeutung der Viskosität. Wenn die Reaktionsgeschwindigkeit in einem heterogenen System, wie wir mit Nernst annehmen, zu allererst eine Diffusionsfrage ist, so ist zu erwarten, dass die Konstante K der Reaktionsgeschwindigkeit als eine Funktion der Viskosität der Lösung zu betrachten ist. Das scheint hier wirklich der Fall zu sein.

Wir bestimmten die Viskosität in gewöhnlicher Weise für eine 4%ige Eisenalaunlösung bei denselben Temperaturen wie oben.

Die Konstante K steigt mit steigender Temperatur, die Viskosität η sinkt; das Produkt der beiden Funktionen ist konstant.

Es gilt für jedes Metall also:

$$K \cdot \eta = K' \eta' = K'' \eta'' \ldots = \text{konst.}$$

Diese Beziehung kann also als eine weitere Stütze der Nernstschen Diffusionstheorie dienen[1]).

Die Werte sind in Tabelle 7 und 8 zusammengestellt, wo η also die Viskosität der Lösungen, in C.G.S.-Einheiten ausgedrückt, bedeutet.

Tabelle 7.

Vergleich zwischen Viskosität und Reaktionskonstante der Metallauflösung. Konzentration 4%.

Metall	0° $\eta = 0{\cdot}0186$		11° $\eta = 0{\cdot}0134$		18° $\eta = 0{\cdot}0111$		25° $\eta = 0{\cdot}0091$	
	K	$K \cdot \eta \cdot 10^{-3}$	K	$K \cdot \eta \cdot 10^{-3}$	K	$K \cdot \eta \cdot 10^{-3}$	K	$K \cdot \eta \cdot 10^{-3}$
Cu	0·031	0·58	0·045	0·60	0·054	0·60	0·070	0·64
Cd	0·037	0·69	0·048	0·64	0·062	0·69	0·076	0·69
Zn	0·131	2·44	0·182	2·44	0·221	2·45	0·257	2·34
Sn	0·030	0·56	0·046	0·61	0·050	0·56	0·062	0·56

Tabelle 8.

Vergleich zwischen Viskosität und Reaktionskonstante des Reduktionseffektes. Konzentration 4%.

Metall	0° $\eta = 0{\cdot}0186$		11° $\eta = 0{\cdot}0134$		18° $\eta = 0{\cdot}0111$		25° $\eta = 0{\cdot}0091$	
	K_1	$K_1 \cdot \eta \cdot 10^{-3}$	K_1	$K_1 \cdot \eta \cdot 10^{-3}$	K_1	$K_1 \cdot \eta \cdot 10^{-3}$	K_1	$K_1 \cdot \eta \cdot 10^{-3}$
Cu	0·030	0·56	0·044	0·59	0·052	0·57	0·058	0·53
Cd	0·029	0·54	0·043	0·58	0·054	0·60	0·063	0·57
Zn	0·062	1·17	0·101	1·35	0·125	1·39	0·132	1·20
Sn	0·028	0·52	0·042	0·56	0·049	0·54	0·060	0·54

Bedeutung der Rührgeschwindigkeit. Sämtliche obige Versuche sind, wie genannt, ohne Umrührungen gemacht. Um die Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Rührgeschwindigkeit zu untersuchen, wurde zuletzt eine Serie Versuche gemacht, die jedoch aus praktischen Zwecken etwas abweichend ausgeführt werden mussten.

[1]) Vgt. z. B. Jablczynski, Jablonski, Zentralblatt 1910, II, 1849.

Ein hohes Becherglas von 800 ccm Volumen wurde mit 600 ccm 4 %iger Eisenalaunlösung beschickt und in einem Thermostat von 18° festgespannt.

Die Umrührung wurde durch einen ziemlich grossen schraubenförmigen Glasrührer besorgt, dessen Umdrehungsgeschwindigkeit innerhalb weiter Grenzen genau reguliert und mit einem Tachymeter direkt gemessen werden konnte.

In dieser Versuchsserie wurde nur Kupfer benutzt. Das Metall kam in zwei 42 qcm grossen Blechen zur Verwendung, die nach der Form des Becherglases gebogen waren, und mit Hilfe eines Stieles symmetrisch einander gegenüber eingesenkt und befestigt werden konnten.

Die hinteren Flächen des Bleches und die Stiele waren wie gewöhnlich durch Paraffin geschützt.

Die Versuche wurden so ausgeführt, dass der Rührer zuerst in konstante Rotation versetzt wurde, wonach die Kupferbleche schnell eingesenkt und festgespannt wurden. Von diesem Augenblick an wurden an bestimmten Zeiten kleine Proben der Lösung (25 oder 10 ccm) auspipettiert und die reduzierte Eisenmenge mit Permanganat titriert.

Jedes Zeitintervall zwischen zwei aufeinander folgenden Auspipettierungen repräsentiert also einen Versuch.

Als Mass der Konzentration beim Anfang des ersten Versuchs wurde die Anzahl ccm Permanganat gesetzt, die 10 ccm der Lösung entsprechen, wenn diese vollständig reduziert gedacht wird (= A ccm). Wenn beim Ende des Versuchs 10 ccm der Lösung a_1 ccm Permanganat verbrauchen, so ist die Konzentration des Ferrisalzes $A - a_1$. Bei dem zweiten Versuch ist also $A - a_1$ die Anfangskonzentration und $A - a_2$ die Schlusskonzentration, wenn bei dem Ende dieses Versuchs a_2 ccm Permanganat verbraucht wird usw.

Generell erhalten wir also

$$K = \frac{V}{\Delta t} \cdot \log \frac{A - a_1}{A - a_2} .$$

K ist auf diese Weise bei einer Serie von Versuchen bestimmt worden, wo die Rührgeschwindigkeit zwischen 0 bis 1055 Umdrehungen pro Minute variierte.

Wenn keine Umrührung benutzt wurde, konnten Serienversuche mit aufeinander folgenden Auspipettierungen natürlich nicht vorgenommen werden, weil die Flüssigkeit nicht homogen war.

Die Versuche mussten deshalb jedesmal durch Herausnahme der Kupferbleche abgebrochen werden und erst nach Umschütteln der Flüssigkeit konnte man die Analysenproben entnehmen.

Das Flüssigkeitsvolumen wurde in diesen Versuchen, so viel es die Grösse des Gefässes und der Bleche gestatteten, variiert, um zu zeigen, dass die Konstante K, auf die oben dargelegte Weise ausgerechnet, von dem Volumen unabhängig ist.

Die Resultate sind in Tabelle 9 zusammengestellt. Es bedeuten c die beim Ende der Zeit t herausgenommene Probe in ccm, und a die bei der Titrierung verbrauchte Menge $\frac{N}{50}$ Permanganat, auf 10 ccm der Probe umgerechnet.

Wir sehen, dass die Konstanz von K innerhalb jeder Versuchsserie zufriedenstellend ist.

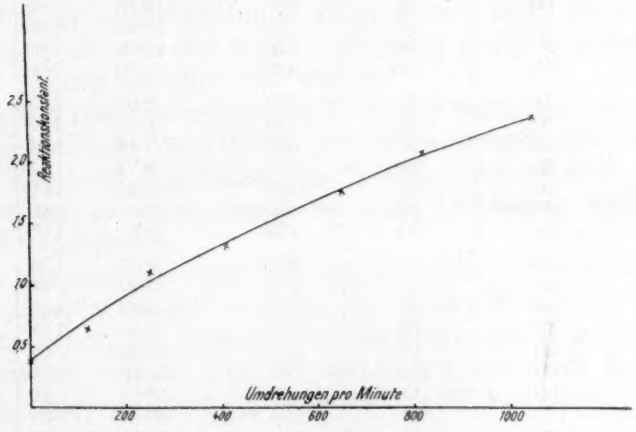


Fig. 4.

Aus der Tabelle 9 und übersichtlicher aus Fig. 4 geht das Anwachsen von K mit steigender Rührgeschwindigkeit hervor. K steigt kontinuierlich ohne noch bei 1055 Umdrehungen irgendeine Tendenz zu zeigen, sich einem Grenzwert zu nähern.

Diese Empfindlichkeit bei K für kleine Variationen der Rührgeschwindigkeit erklärt die Schwierigkeit, bei längeren Versuchen gute und reproduzierbare Werte zu erhalten; auch ein Grund, weshalb wir bei den anderen Versuchen auf alle Rührung verzichten mussten.

Jablczynski[1]) zieht aus seinen Versuchen über die Auflösungsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen den Schluss, dass in der Formel

$$\frac{k_1}{k_2} = \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^x$$

[1]) Zentralblatt 1908, II, 1963.

Tabelle 9.

Die Einwirkung der Rührgeschwindigkeit auf den Reduktionseffekt.

Umdrehungen pro Minute	Zeit Minuten	c	Volumen	a	K	
0	60	10	600	3·36	0·38	
0	90	10	500	5·28	0·39	$K_m = 0·39$
0	120	10	350	7·82	0·39	
110	15	25	575	4·25	(0·76)	
110	30	25	550	8·38	0·74	
110	45	25	525	12·13	0·67	
110	60	25	500	15·63	0·62	$K_m = 0·64$
110	75	25	475	19·35	0·66	
110	90	25	450	22·96	0·63	
110	110	25	425	27·50	0·60	
250	15	25	575	2·62	1·17	
250	30	25	550	5·12	1·16	
250	45	25	525	7·48	1·14	
250	60	25	500	9·77	1·12	$K_m = 1·10$
250	90	10	490	13·95	1·09	
250	120	10	480	17·6	1·06	
250	255	10	470	28·6	1·05	
410	10	25	575	2·01	1·34	
410	20	10	565	3·97	1·36	
410	30	10	555	5·87	1·33	
410	45	10	545	8·50	1·28	
410	60	10	535	11·03	1·31	
410	80	10	525	14·10	1·32	$K_m = 1·31$
410	100	10	515	16·82	1·26	
410	130	10	505	20·51	1·30	
410	160	10	495	23·65	1·32	
410	220	10	485	28·58	1·29	
410	360	10	475	35·05	1·29	
645	10	25	575	2·62	1·77	
645	20	10	565	5·30	1·88	
645	30	10	555	7·72	1·77	
645	45	10	545	11·17	1·83	
645	60	10	535	14·20	1·72	
645	80	10	525	17·90	1·77	
645	100	10	515	21·10	1·71	$K_m = 1·77$
645	120	10	505	23·85	1·77	
645	150	10	495	27·25	1·70	
645	180	10	485	30·00	1·74	
645	225	10	475	33·07	1·76	
645	325	10	465	36·95	—	
818	10	25	575	3·10	2·1	
818	20	10	565	6·29	2·3	
818	30	10	555	8·77	1·9	$K_m = 2·10$
818	40	10	545	11·42	2·2	
818	50	10	535	13·84	2·1	
1055	60	10	525	16·35	2·3	$K_m = 2·4$
1055	70	10	515	18·69	2·5	

bei glatten Oberflächen der Wert von x gegen eins konvergiert, aber bei rauhen Flächen hinter diesem Wert bleibt. Diese Gesetzmässigkeit dürfte jedoch keine generelle Gültigkeit haben. Bei unseren Versuchen sind ja die Kupferoberflächen so glatt, als man nur wünschen kann. Der Wert von x nach obiger Formel ausgerechnet, schwankt aber sehr und bleibt immer weit von eins entfernt.

II. Wechselstromelektrolyse von Ferriammoniumsulfatlösung mit Metallelektroden.

Nach Kenntnis der rein chemischen Effekte konnten wir zu den Versuchen mit dem Wechselstrom schreiten.

Die Experimentalanordnung ist in diesem Falle genau dieselbe wie vorher, nur dass die Metallbleche durch kupferne Leitungsdrähte mit der Stromquelle verbunden wurden.

Bei den schon beschriebenen Versuchen hatten wir, wie erwähnt, den 48 periodigen Wechselstrom des Beleuchtungsnetzes verwendet. Da die Spannung ungleichmässiger Belastung zufolge nicht genügend konstant war, haben wir den Strom einem besonderen Wechselstromgenerator entnommen.

Die Maschine, die nach dem Prinzip eines Dolezalek schen Hochfrequenzerregers gebaut war[1]), wurde durch 120 Volt Akkumulatorstrom betrieben, und lieferte wegen der konstanten Klemmenspannung sehr konstante Ströme. Die Stromspannung konnte durch den Magnetisierungsstrom innerhalb der Grenzen 10—220 Volt beliebig geändert werden.

Die Periodenzahl war zwischen den Grenzen 85—550 Perioden pro Sekunde durch Änderung der Umdrehungsgeschwindigkeit des Motors variabel. Dies konnte sehr genau durch Einschalten von Vorschaltwiderständen in den Betriebsstrom oder zweckmässiger durch Regulierung des Magnetisierungsstromes des Generators erzielt werden.

Dem Direktor des hiesigen Elektrotechnischen Instituts, Professor O. S. Bragstad, sprechen wir für die leihweise Überlassung des Aggregats unseren besten Dank aus.

Die Kurvenform des Stromes weicht etwas von der einer einfachen Sinusschwingung ab, doch ist die Abweichung so klein, dass wir glauben, dass sie hier von keiner praktischen Bedeutung sein kann.

Die Kenntnis der Kurvenform an und für sich ist indessen von grosser Bedeutung.

[1]) Vgl. z. B. Zenneck, Elektromagnetische Schwingungen, Stuttgart 1905, S. 132.

Solange die Form der Schwingungskurve sich nicht ändert, können die Angaben der Hitzdrahtinstrumente als ein Mass für die Amplitude eines Wechselstromes dienen. Kennt man den Formfaktor der Stromkurve aber nicht, kann man auch den mittleren Wert der Stromstärke nicht berechnen, und die erhaltenen Stromeffekte haben keinen objektiven Wert[1]).

Dazu kommt, dass die Polarisationserscheinungen an den Elektroden von der Kurvenform beeinflusst werden können.

Anordnung (vgl. Fig. 5).

Der Generatorstrom wurde zur Quecksilberwippe L geführt, mit deren Hilfe der Stromkreis entweder das technische Weicheisenamperemeter M (für Grobeinstellung) oder das Präzis.-Hitzdrahtamperemeter K einschloss. Das Hitzdrahtinstrument (es kamen drei verschiedene zur Verwendung, eins von AEG, Berlin 0—1 Amp., zwei von Hartmann & Braun, 0—0·5 und 0 bis 5 Amp.), wurde vor und nach jeder Messung durch Schliessung des Stromkreises XNY mit Hilfe des Gleichstromsetalong N (Hartmann & Braun) geeicht.

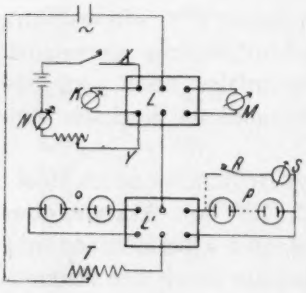


Fig. 5.

Von der Wippe L ging der Strom zu einer zweiten Wippe L_1, davon entweder zu einer Reihe Probezellen O für die Grobeinstellung des Stromes oder zu den Versuchszellen P. Der induktionsfreie Widerstand T diente zur Regulierung der Stromstärke. S ist ein Hitzdrahtvoltmeter.

Die rein chemischen Versuche wurden, wie erwähnt, im Thermostaten von konstanter Temperatur ausgeführt. Bei den Wechselstromversuchen wird der Elektrolyt durch die Stromwärme stark erhitzt, und die Abkühlungsgeschwindigkeit ist nicht gross genug, eine mit einem Thermostaten konstante Temperatur der Lösung zu erzielen. Man muss deshalb die Badetemperatur während der Versuche immer verändern durch Zufliessenlassen von kaltem Wasser. Da der chemische Effekt eines Wechselstromes im Vergleich mit dem eines Gleichstromes immer sehr klein ist, muss man besonders in diesem Falle, wo der Effekt als eine Differenz berechnet werden soll, mit ziemlich starken Strömen operieren, wodurch auch eine beträchtliche Wärme-

[1]) Zenneck, loc. cit., S. 109, 952.

entwicklung im Elektrolyt stattfindet. Da der Temperaturkoeffizient der (chemischen) Wirkung ziemlich gross ist, so liegt die grosse, ja fast unüberwindliche Schwierigkeit bei diesen Versuchen gerade in der Konstanthaltung der Temperatur, wodurch den Resultaten der Wechselstromelektrolyse nur ein relativer Wert beigemessen werden kann.

Da diese Wechselstromversuche besonders im Hinblick auf die grosse maschinelle Apparatur sehr mühsam und zeitraubend waren, war es von grossem Gewicht, gleichzeitig mehrere Elektrolysen mit in Serien geschalteten Zellen auszuführen.

Durch ausführliche Untersuchungen von Kohlrausch[1]), Wien[2]), Warburg[3]), Orlich[4]), Wilson[5]) und anderen ist festgestellt worden, dass ein Wechselstrom beim Durchgang durch einen Elektrolyt, der Polarisationskapazität der Elektroden zufolge, eine Phasenverschiebung erhalten kann.

Wenn dies auch hier der Fall wäre und die Phasenverschiebung für die verschiedenen Elektroden verschieden wäre, so würden durch eine Serienschaltung der Zellen die Bedingungen in unkontrollierbarer Weise geändert und gefälscht werden. Nun ist zwar anzunehmen, dass die Phasenverschiebung gerade in diesem Falle sehr klein sein muss, aber um alle theoretischen Auseinandersetzungen zu vermeiden, haben wir versucht, eine Phasenverschiebung des Stromes im Elektrolyt nachzuweisen, wenigstens eine solche von einem Betrag der hier praktisch in Betracht kommen könnte.

Die Methode war das gewöhnliche technische Verfahren, um die Phasenverschiebung in einer Selbstinduktion zu messen.

Der Strom, der zu der Elektrolytzelle floss (Elektrodenflächen 100 qcm) passierte ein Hitzdrahtamperemeter und die Stromspule eines Wattmeters. Parallel der Zelle konnte ein Hitzdrahtvoltmeter und die Spannungsspule des Wattmeters eingeschaltet werden. Diese sämtlichen Apparate waren Präzisionsinstrumente von Hartmann & Braun und wurden mit Gleichstrom geeicht. Durch Umtausch der Elektrolytzelle mit einem induktionsfreien Metallwiderstand konnten wir uns von der Zweckmässigkeit der Anordnung überzeugen. Die Genauigkeit ist zwar nicht so gross, aber in diesem Falle genügend.

1) Ann. Chim. Phys. **148**, 153 (1872).
2) Wied. Ann. **58**, 37 (1896).
3) Wied. Ann. **67**, 493 (1899).
4) Diss., Berlin 1896.
5) The electrician **48**, 1025 (1902).

Die Phasenverschiebung ist bekanntlich bestimmt durch den Ausdruck:

$$\cos \varphi = \frac{\text{Watt}}{\text{Volt} \times \text{Amp.}}.$$

Es sind Untersuchungen für *Cu*, *Pb* und *Zn* in 4%iger Eisenalaunlösung ausgeführt worden. Der Raumersparnis wegen verzichten wir auf die Wiedergabe sämtlicher Messungen. Als Beispiel haben wir die Resultate für Kupfer in Tabelle 10 zusammengestellt.

Hier wie in sämtlichen Fällen liegen die Differenzen zwischen Watt und Volt $\times$ Amp. innerhalb der Fehlergrenzen; also $\cos \varphi = 1$ und $\varphi = 0$.

Tabelle 10.

Periodenzahl	Volt	Amp.	Volt $\times$ Amp.	Watt	Δ
374	15·0	2·22	33·3	33·0	+0·3
374	17·7	2·75	48·5	48·4	+0·1
151	17·4	2·95	51·6	52·4	−1·1
151	17·4	2·90	50·5	51·2	−0·7
146	16·9	2·80	47·3	47·7	−0·4
85	9·8	1·63	15·9	15·5	+0·4
94	11·0	1·87	20·5	20·3	+0·2
112	13·3	2·30	30·6	30·3	+0·3
122	14·0	2·50	35·0	35·0	+0·0
129	15·0	2·73	40·8	41·3	−0·5

Als Elektrodenmaterial bei den Wechselstromelektrolysen sind dieselben Metalle wie bei den chemischen Versuchen benutzt worden, ausserdem Blei und Platin. Diese letzteren sind chemisch indifferent gegen eine Eisenalaunlösung; bei Blei ist die Einwirkung wenigstens unmessbar klein, weil das Metall sich schnell mit einem schützenden Überzug von Bleisulfat überzieht.

Der mit diesen Metallen erhaltene Effekt ist also nur als Wechselstromeffekt anzusehen. In allen anderen Versuchen ist der bei den Elektrolysen erzielte Effekt gleich der Summe des chemischen und elektrischen. In den Tabellen ist stets der Totaleffekt angeführt und nebenbei als Δ die Differenz Totaleffekt — chemischer Effekt.

In den meisten Fällen sind die Elektrodenoberflächen in den beiden Versuchsserien dieselben, wodurch die Resultate direkt miteinander vergleichbar sind. Nur wenn sehr hohe Stromdichten benutzt wurden, sind kleinere Elektroden gewählt worden. Die chemischen Effekte sind da unter Voraussetzung der Proportionalität zwischen Wirkung und Oberflächengrösse entsprechend reduziert worden.

Mit Zink haben wir in diesen Versuchen keine brauchbaren Resultate bekommen, sie sind deshalb nicht angeführt.

Einfluss der Frequenz (vgl. Tabelle 11).

Wir sehen, dass innerhalb der benutzten Grenzen bei *Cd*, *Sn* und *Cu* keine Einwirkung zu beobachten war; bei *Fe* und *Pb* sinkt die Ausbeute deutlich mit steigender Frequenz, was ja auch Schick, Petit und Brochet bei ihren Versuchen feststellen konnten. Mit wachsender Periodenzahl nähert sich die Ausbeute einem Grenzwert.

Tabelle 11.

Einfluss der Periodenzahl. Konzentration 4%. $t = 18°$.

Metall	Perioden	$J_{eff.}$	$\frac{J_{eff.}}{dm^2}$	Metallauflösung g	Reduktionseffekt
Cd	98	0·480	4·3	0·1078	$6{\cdot}14 \cdot 10^{-4}$
Cd	533	0·480	4·3	0·1075	$6{\cdot}16 \cdot 10^{-4}$
Sn	98	0·480	4·3	0·0916	$5{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$
Sn	533	0·480	4·3	0·0915	$5{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$
Cu	98	0·480	4·4	0·0640	$7{\cdot}12 \cdot 10^{-4}$
Cu	385	0·480	4·4	0·0652	$7{\cdot}28 \cdot 10^{-4}$
Cu	533	0·480	4·4	0·0623	$6{\cdot}90 \cdot 10^{-4}$
Fe	98	0·480	4·4	0·1057	$6{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$
Fe	385	0·480	4·4	—	$4{\cdot}54 \cdot 10^{-4}$
Fe	533	0·480	4·4	0·0611	$4{\cdot}10 \cdot 10^{-4}$
Fe	162	0·250	0·91	—	$6{\cdot}91 \cdot 10^{-4}$
Fe	390	0·250	0·91	—	$6{\cdot}35 \cdot 10^{-4}$
Fe	505	0·250	0·91	—	$6{\cdot}17 \cdot 10^{-4}$
Pb	162	0·250	0·91	—	$0{\cdot}67 \cdot 10^{-4}$
Pb	390	0·250	0·91	—	$0{\cdot}23 \cdot 10^{-4}$
Pb	505	0·250	0·91	—	$0{\cdot}17 \cdot 10^{-4}$
Pb	98	0·480	4·3	—	$1{\cdot}94 \cdot 10^{-4}$
Pb	390	0·480	4·3	—	$1{\cdot}33 \cdot 10^{-4}$
Pb	505	0·480	4·3	—	$1{\cdot}25 \cdot 10^{-4}$

Die konstante Wirkung beim *Cu*, *Cd* und *Sn* bedeutet also wahrscheinlich, dass wir hier schon bei 98 Perioden uns diesem Grenzwert sehr genähert haben.

Sämtliche unten zitierten Versuche sind mit einer konstanten Frequenz von 380 Perioden pro Sekunde ausgeführt, weil die Maschine bei dieser Umdrehungsgeschwindigkeit sehr konstant arbeitete.

Einfluss der Stromdichte (vgl. Tabelle 12 und 13 und Fig. 6).

Betrachtet man die Wechselstromausbeute pro Amperestunde, so scheint es, als ob die Metalle sich verschieden verhalten. Bei *Fe*, *Pt* und *Pb* steigt die Ausbeute mit der Stromdichte, um schliesslich einem

Grenzwert entgegenzustreben; bei *Cu* und *Cd* dagegen sinkt die Ausbeute mit der Stromdichte, um ebenfalls nach einem Grenzwert zu konvergieren. Der letzte Fall scheint im ersten Augenblick unmöglich,

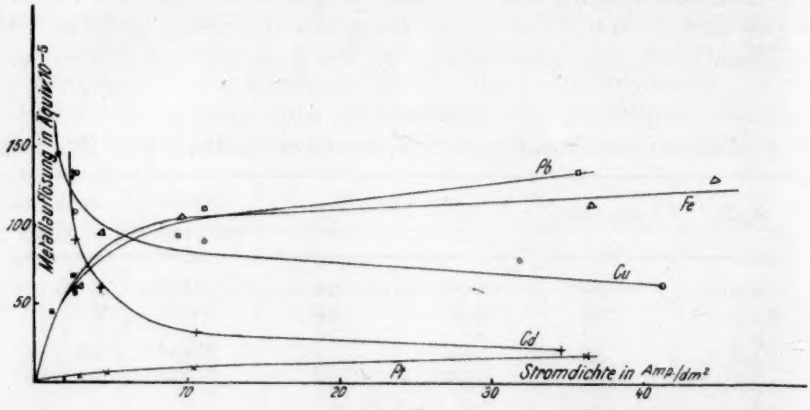


Fig. 6.

erklärt sich aber, wenn man bedenkt, dass man nur einen Teil der Kurve sieht. Bei der Stromdichte 0 muss die Ausbeute 0 sein; von 0 muss die Kurve also zuerst steigen, ein Maximum passieren und dann wieder abnehmen. Da wir aus praktischen Gründen nicht

Tabelle 12.

Wechselstromreduktion. Konz. 4%. Versuchsdauer 1 Stunde. $t = 18°$.

$J_{eff.}$	$\frac{J_{eff.}}{dm^2}$	Effekt Äquiv.	Effekt pro Amp. Stunde
		Platin.	
0·190	1·80	$0{\cdot}25 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}32 \cdot 10^{-5}$
0·290	2·77	$0{\cdot}88 \cdot 10^{-5}$	$3{\cdot}03 \cdot 10^{-5}$
0·483	4·60	$2{\cdot}75 \cdot 10^{-5}$	$5{\cdot}70 \cdot 10^{-5}$
1·200	11·5	$9{\cdot}75 \cdot 10^{-5}$	$8{\cdot}11 \cdot 10^{-5}$
0·925	36·2	$16{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$	$17{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$
		Blei.	
0·12	1·10	$0{\cdot}56 \cdot 10^{-4}$	$4{\cdot}43 \cdot 10^{-4}$
0·19	1·74	$0{\cdot}99 \cdot 10^{-4}$	$5{\cdot}22 \cdot 10^{-4}$
0·250	2·43	$1{\cdot}73 \cdot 10^{-4}$	$6{\cdot}80 \cdot 10^{-4}$
0·275	2·50	$1{\cdot}62 \cdot 10^{-4}$	$5{\cdot}90 \cdot 10^{-4}$
0·290	2·64	$1{\cdot}60 \cdot 10^{-4}$	$5{\cdot}52 \cdot 10^{-4}$
0·480	4·36	$3{\cdot}34 \cdot 10^{-4}$	$6{\cdot}96 \cdot 10^{-4}$
0·925	35·5	$12{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$	$13{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$
1·000	9·60	$9{\cdot}35 \cdot 10^{-4}$	$9{\cdot}35 \cdot 10^{-4}$
1·200	11·1	$13{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	$11{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 13.

Wechselstromreduktion. Konz. 4%. Versuchsdauer 1 Stunde. $t = 18°$.

$J_{eff.}$	$\frac{J_{eff.}}{dm^2}$	Totaleffekt Äquiv.	Δ	Δ pro Amp. Std.
		Eisen.		
0·290	2·64	$1·48 \cdot 10^{-3}$	$0·17 \cdot 10^{-3}$	$0·58 \cdot 10^{-3}$
0·480	4·36	$1·83 \cdot 10^{-3}$	$0·46 \cdot 10^{-3}$	$0·96 \cdot 10^{-3}$
0·600	22·3	$1·25 \cdot 10^{-3}$	$0·90 \cdot 10^{-3}$	$1·50 \cdot 10^{-3}$
0·925	36·3	$1·37 \cdot 10^{-3}$	$1·05 \cdot 10^{-3}$	$1·14 \cdot 10^{-3}$
1·000	9·5	$2·42 \cdot 10^{-3}$	$1·05 \cdot 10^{-3}$	$1·05 \cdot 10^{-3}$
1·200	44·5	$1·93 \cdot 10^{-3}$	$1·58 \cdot 10^{-3}$	$1·32 \cdot 10^{-3}$
		Kupfer.		
0·190	1·73	$1·72 \cdot 10^{-3}$	$0·28 \cdot 10^{-3}$	$1·47 \cdot 10^{-3}$
0·290	2·65	$1·83 \cdot 10^{-3}$	$0·39 \cdot 10^{-3}$	$1·35 \cdot 10^{-3}$
0·480	4·37	$1·96 \cdot 10^{-3}$	$0·52 \cdot 10^{-3}$	$1·08 \cdot 10^{-3}$
1·200	10·9	$2·53 \cdot 10^{-3}$	$1·09 \cdot 10^{-3}$	$0·91 \cdot 10^{-3}$
1·200	41·0	$1·13 \cdot 10^{-3}$	$0·75 \cdot 10^{-3}$	$0·63 \cdot 10^{-3}$
		Cadmium.		
0·275	2·41	$1·83 \cdot 10^{-3}$	$0·37 \cdot 10^{-3}$	$1·34 \cdot 10^{-3}$
0·275	2·41	$1·82 \cdot 10^{-3}$	$0·36 \cdot 10^{-3}$	$1·31 \cdot 10^{-3}$
0·290	2·54	$1·72 \cdot 10^{-3}$	$0·26 \cdot 10^{-3}$	$0·90 \cdot 10^{-3}$
0·480	4·25	$1·75 \cdot 10^{-3}$	$0·29 \cdot 10^{-3}$	$0·61 \cdot 10^{-3}$
0·925	34·4	$0·55 \cdot 10^{-3}$	$0·19 \cdot 10^{-3}$	$0·21 \cdot 10^{-3}$
1·200	10·5	$1·84 \cdot 10^{-3}$	$0·38 \cdot 10^{-3}$	$0·32 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 14.

Metallauflösung. Konzentration 4%. Versuchsdauer 1 Stunde. $t = 18°$.

$J_{eff.}$	$\frac{J_{eff.}}{dm^2}$	Totaleffekt Gramm	Δ Gramm	Δ_1 Äquivalenten	Δ_1 pro Amp. Stunden
		Eisen.			
0·290	2·64	0·0495	0·0085	$0·31 \cdot 10^{-3}$	$1·05 \cdot 10^{-3}$
0·480	4·36	0·0651	0·0241	$0·86 \cdot 10^{-3}$	$1·80 \cdot 10^{-3}$
0·480	4·36	0·0611	0·0201	$0·72 \cdot 10^{-3}$	$1·50 \cdot 10^{-3}$
1·200	10·9	0·1364	0·0954	$3·43 \cdot 10^{-3}$	$2·86 \cdot 10^{-3}$
		Kupfer.			
0·190	1·73	0·0584	0·0124	$0·32 \cdot 10^{-3}$	$1·69 \cdot 10^{-3}$
0·290	2·65	0·0589	0·0129	$0·40 \cdot 10^{-3}$	$1·38 \cdot 10^{-3}$
0·480	4·37	0·0646	0·0180	$0·56 \cdot 10^{-3}$	$1·16 \cdot 10^{-3}$
1·200	10·9	0·0836	0·0376	$1·18 \cdot 10^{-3}$	$0·97 \cdot 10^{-3}$
		Cadmium.			
0·190	1·73	0·1118	0·0250	$0·47 \cdot 10^{-3}$	$2·46 \cdot 10^{-3}$
0·290	2·64	0·1090	0·0222	$0·40 \cdot 10^{-3}$	$1·38 \cdot 10^{-3}$
0·371	3·25	0·1037	0·0169	$0·30 \cdot 10^{-3}$	$0·81 \cdot 10^{-3}$
0·480	4·25	0·1075	0·0207	$0·37 \cdot 10^{-3}$	$0·77 \cdot 10^{-3}$
1·200	10·9	0·1218	0·0450	$0·81 \cdot 10^{-3}$	$0·68 \cdot 10^{-3}$

mit zu kleinen Stromdichten arbeiten konnten, weil die Effekte sonst innerhalb der Versuchsfehler fallen würden, so haben wir nur den letzten Teil der Kurve beobachten können. Diese Auseinandersetzung wird durch die Arbeiten von Petit und Brochet gestützt, wo in mehreren Fällen Stromdichtekurven mit einem Maximum erhalten wurden.

Einfluss der Konzentration (vgl. Tabelle 15 und Fig. 7).

Bei diesen Versuchen war es besonders schwierig, vergleichbare Werte zu bekommen, weil die Wärmeentwicklung in dem Gefäss der

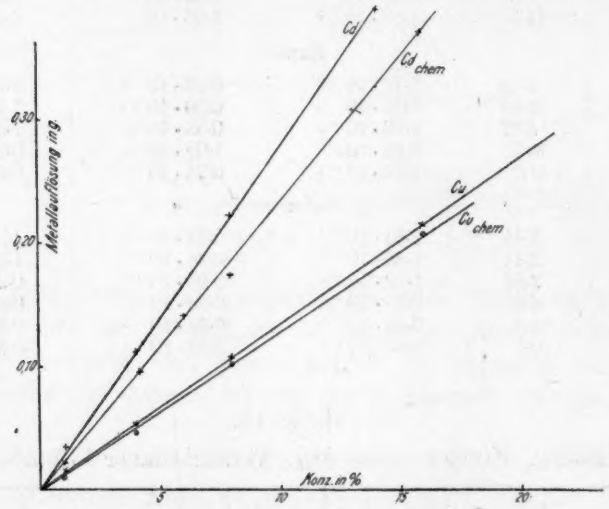


Fig. 7.

Tabelle 15. Einfluss der Konzentration. Versuchsdauer 1 Stde. $t = 18°$.

Jeff.	Konzentration %	Metallauflösung		Reduktionseffekt	
		Totaleffekt Gramm	Δ	Totaleffekt Äquivalent	Δ_1
		Kupfer.			
0·190	1	0·0170	0·0056	$0{\cdot}42 \cdot 10^{-3}$	0·12
0·190	4	0·0540	0·0080	$1{\cdot}72 \cdot 10^{-3}$	0·33
0·190	8	0·1087	0·0070	$3{\cdot}30 \cdot 10^{-3}$	0·13
0·190	16	0·2157	0·0063	$6{\cdot}75 \cdot 10^{-3}$	0·25
		Cadmium.			
0·190	1	0·0348	0·0128	$0{\cdot}37 \cdot 10^{-3}$	0·08
0·190	4	0·1118	0·0250	$1{\cdot}62 \cdot 10^{-3}$	0·16
0·190	8	0·2231	0·0479	$3{\cdot}52 \cdot 10^{-3}$	0·50
0·190	16	0·4057	0·0348	$6{\cdot}95 \cdot 10^{-3}$	1·05

verschiedenen Leitfähigkeit halber sehr verschieden war (vgl. oben). Der Totaleffekt zeigt denselben geradlinigen Verlauf, wie er bei den rein chemischen Effekten gefunden wurde. Die Ausbeute ist auch hier proportional der Konzentration. Die Gegenwart des Wechselstromes führt keine prinzipielle Veränderung mit sich, nur eine kleine Steigerung des Totaleffektes.

Einfluss der Zeit.

Der Wechselstrom hat auch hier keine prinzipielle Veränderung im Verlauf der Funktion herbeigeführt, nur eine Steigerung des Effekts.

Tabelle 16.

$J_{\text{eff.}} = 0{\cdot}290$ Amp. Stromdichte 2·6 Amp. pro dm², $t = 18°$.

Zeit	Metallauflösung			Reduktionseffekt		
	Totaleffekt Gramm	Chem. Effekt Gramm	Δ	Totaleffekt Äquivalent	Chem. Effekt Äquivalent	Δ_1
			Elektrode *Cu*.			
0·5	0·0342	0·0250	0·0092	$1{\cdot}05 \cdot 10^{-3}$	$0{\cdot}77 \cdot 10^{-3}$	$0{\cdot}28 \cdot 10^{-3}$
0·75	0·0442	(0·035)	0·009	$1{\cdot}36 \cdot 10^{-3}$	—	—
1	0·0561	0·0460	0·0101	$1{\cdot}76 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}39 \cdot 10^{-3}$	$0{\cdot}37 \cdot 10^{-3}$
1·5	0·0885	(0·070)	0·019	$2{\cdot}72 \cdot 10^{-3}$	—	—
2	0·0988	0·0890	0·0098	$3{\cdot}07 \cdot 10^{-3}$	$2{\cdot}75 \cdot 10^{-3}$	$0{\cdot}32 \cdot 10^{-3}$
3	0·1419	0·1265	0·0154	$4{\cdot}35 \cdot 10^{-3}$	$3{\cdot}86 \cdot 10^{-3}$	$0{\cdot}49 \cdot 10^{-3}$
4	0·1737	(0·160)	0·014	$5{\cdot}06 \cdot 10^{-3}$	—	—
5	(0·2030)	0·1892	0·0130	—	$5{\cdot}76 \cdot 10^{-3}$	—
6	0·2264	—	—	$7{\cdot}10 \cdot 10^{-3}$	—	—
			Elektrode *Sn*.			
0·5	0·0481	0·0475	0·0006	$0{\cdot}77 \cdot 10^{-3}$	$0{\cdot}73 \cdot 10^{-3}$	$0{\cdot}04 \cdot 10^{-3}$
0·75	0·0716	(0·0640)	0·0076	$1{\cdot}13 \cdot 10^{-3}$	—	—
1	0·0888	0·0798	0·0090	$1{\cdot}38 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}33 \cdot 10^{-3}$	$0{\cdot}05 \cdot 10^{-3}$
1·5	0·1357	(0·1030)	0·0053	$2{\cdot}18 \cdot 10^{-3}$	—	—
2	0·1474	0·1166	0·0308	$2{\cdot}75 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}85 \cdot 10^{-3}$	$0{\cdot}90 \cdot 10^{-3}$
3	0·1706	—	—	—	—	—
4	0·1774	—	—	$3{\cdot}35 \cdot 10^{-3}$	—	—
6	0·2264	—	—	—	—	—
			Elektrode *Cd*.			
1	0·1090	0·0868	0·0222	$1{\cdot}70 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}46 \cdot 10^{-3}$	$0{\cdot}24 \cdot 10^{-3}$
2	0·1854	0·1542	0·0312	$2{\cdot}97 \cdot 10^{-3}$	$2{\cdot}62 \cdot 10^{-3}$	$0{\cdot}35 \cdot 10^{-3}$
3	(0·270)	0·2251	0·045	—	$3{\cdot}85 \cdot 10^{-3}$	—
4	0·3360	(0·290)	0·046	$5{\cdot}22 \cdot 10^{-3}$	—	—
5	(0·360)	0·3281	0·032	—	$5{\cdot}58 \cdot 10^{-3}$	—
6	0·3538	—	—	$6{\cdot}30 \cdot 10^{-3}$	—	—
			Elektrode *Pb*.			
1	0·0158	—	—	$0{\cdot}55 \cdot 10^{-4}$	—	—
2	0·0476	—	—	$4{\cdot}87 \cdot 10^{-4}$	—	—
4	0·0567	—	—	$7{\cdot}05 \cdot 10^{-4}$	—	—
6	0·0816	—	—	$9{\cdot}80 \cdot 10^{-4}$	—	—

Die Resultate sind in Tabelle 16 und in Fig. 8 zusammengestellt. Die eingeklammerten Werte sind durch graphische Interpolation erhalten, weil bedauerlicherweise die zu vergleichenden Versuchsserien nicht alle bei denselben Zeiten ausgeführt wurden.

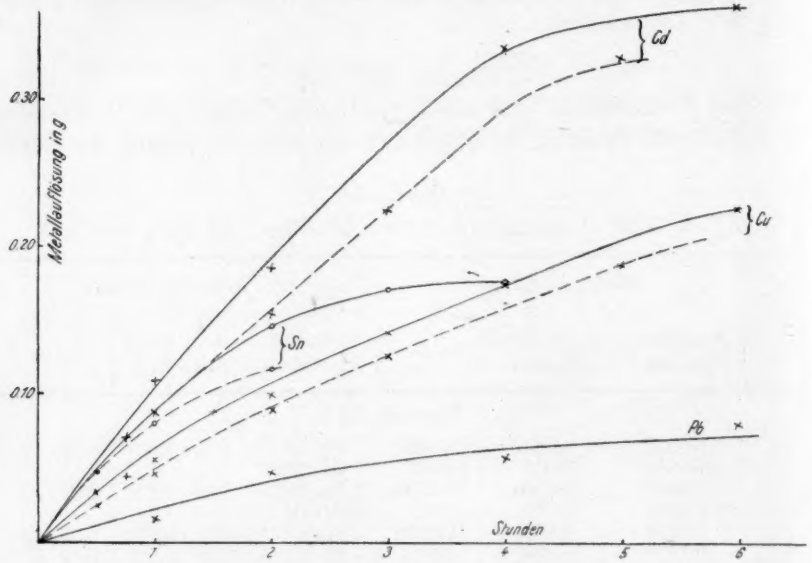


Fig. 8.

Einfluss von verschiedenen Mengen Ammoniumsulfat.

Sämtliche angeführte Werte beziehen sich, wie genannt, auf eine Ferriammoniumsulfatlösung. Da es von einem gewissen Interesse war, sich über den Einfluss des Ammoniumsulfats zu informieren, wurde eine Versuchsreihe mit reiner Ferrisulfatlösung ausgeführt unter Zusatz variabler Mengen von Ammoniumsulfat. Die Ferrisulfatlösung war 0·0415 molar, also mit der 4%igen Eisenalaunlösung äquivalent.

Als Elektroden dienten *Cu* und *Cd*, die Stromstärke war 0·290 Amp. und die Stromdichte 2·6 Amp. pro dm^2.

Eine entsprechende Untersuchung über die chemischen Effekte ist bisher nicht zur Ausführung gekommen. Der Versuch zeigt immerhin ziemlich gut den Einfluss des Ammoniumsulfats auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Der Effekt ist für die reine Ferrisulfatlösung am grössten und sinkt mit steigender Konzentration des Ammoniumsalzes erst sehr rasch, dann langsamer. Es kommt wahrscheinlich darauf hinaus, dass das

Tabelle 17.

Einfluss von Ammoniumsulfat auf die Wechselstromreduktion von Ferrisulfat. $J_{eff.} = 0{\cdot}290$ Amp., $t = 18°$.

Metall	Metallauflösung Gramm	Reduktion Äquivalent	Mol $(NH_4)_2SO_4$ auf 1 Mol $Fe_2(SO_4)_3$
Cu	0·0666	$2{\cdot}02 \cdot 10^{-3}$	0
Cu	0·0580	$1{\cdot}74 \cdot 10^{-3}$	1
Cu	0·0550	$1{\cdot}64 \cdot 10^{-3}$	4·6
Cu	0·0544	$1{\cdot}61 \cdot 10^{-3}$	8·3
Cu	0·0540	$1{\cdot}61 \cdot 10^{-3}$	14·6
Cu	0·0511	$1{\cdot}57 \cdot 10^{-3}$	20·0
Cu	0·0430	$1{\cdot}29 \cdot 10^{-3}$	29·1
Cu	0·0349	$1{\cdot}05 \cdot 10^{-3}$	45·5
Cd	0·1223	$1{\cdot}89 \cdot 10^{-3}$	0
Cd	0·1090	$1{\cdot}60 \cdot 10^{-3}$	1
Cd	0·1012	$1{\cdot}56 \cdot 10^{-3}$	4·6
Cd	0·0975	$1{\cdot}49 \cdot 10^{-3}$	8·3
Cd	0·0926	$1{\cdot}42 \cdot 10^{-3}$	14·6
Cd	0·0887	$1{\cdot}39 \cdot 10^{-3}$	20·0
Cd	—	$1{\cdot}23 \cdot 10^{-3}$	29·1
Cd	—	$1{\cdot}11 \cdot 10^{-3}$	45·5

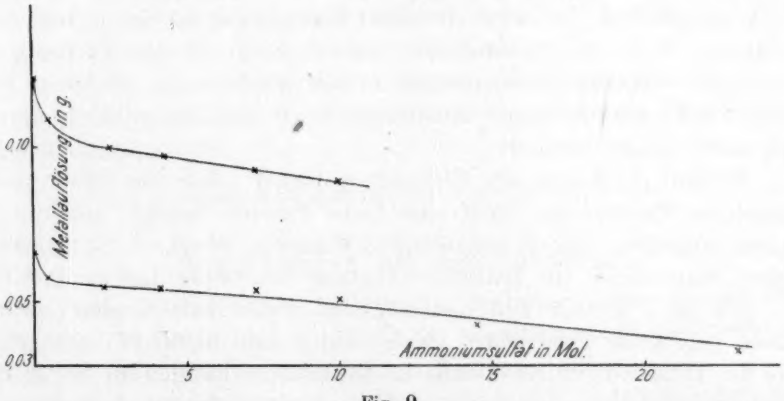


Fig. 9.

Ferriammoniumsulfat ziemlich stark komplex ist und viel weniger hydrolysiert als das reine Ferrisulfat; Überschuss von Ammoniumsalz drängt ausserdem die Hydrolyse noch weiter zurück.

Gleichzeitig dürfte die mit steigendem Salzzusatz zunehmende Viskosität der Lösung und mithin Abnehmen der Diffusionsgeschwindigkeit dazu beitragen, die Reaktionsgeschwindigkeit zu vermindern.

Die angeführten Versuche zeigen also, dass der Wechselstrom eine Reduktionswirkung ausgeübt hat, obgleich diese Wirkung (mit Ausnahme bei *Pb* und *Pt*) im Vergleich mit dem gleichzeitig stattfindenden chemischen Effekt sehr klein ist und manchmal, wegen der Schwierigkeit, die Temperatur konstant zu halten, innerhalb der Fehlergrenzen liegt.

Die in der Literatur zitierten Angaben über die, besonders bei Eisenelektroden, grosse Wechselstromeffekte mit Eisenalaun sind also hauptsächlich auf die chemische Einwirkung zwischen Elektrode und Lösung zurückzuführen.

Zuletzt ist es vielleicht angebracht, einige Worte über die Ursache dieses Wechselstromeffekts zu sagen. Wir wollen die Sache ungefähr auf folgende Weise erklären.

Zwei Metallbleche in die Eisenalaunlösung gebracht, reagieren also mit dieser, und diese Reaktion wird an und für sich nicht gestört, wenn durch die Lösung mit den Blechen als Elektroden ein genügend hochfrequenter Wechselstrom gesandt wird. Jetzt spielt sich aber ein neuer Effekt ab.

Wird eines von den Blechen durch einen Stromstoss einen Augenblick zur Kathode, so wird eine dem Faradayschen Gesetz und dem mittleren Wert des Stromstosses entsprechende Menge Ferrisalz zu Ferrosalz reduziert (angenommen A Äquivalente). Im nächsten Moment ist dieselbe Elektrode Anode geworden und das gebildete Ferrosalz wird wieder oxydiert.

Denken wird uns der Einfachheit halber, dass die Dauer jedes einzelnen Stromstosses nicht eine halbe Periode beträgt, sondern in einem unendlich schnell verlaufenden Momente erfolgt, so ist zwischen jedem Stromstoss ein zeitlicher Abstand von einer halben Periode.

Ein ganz kleiner Teil des bei dem ersten kathodischen Stromstosse gebildeten Ferrosalzes (sagen wir x Äquivalent) ist inzwischen aus der Diffusionsschicht hinaus in die Lösung diffundiert. Wenn der anodische Stromstoss nach einer halben Periode einsetzt, befinden sich in der Diffusionsschicht, also in der unmittelbaren Nähe der Elektrodenoberfläche nur $A - x$ Äquivalente Ferrosalz, die jetzt wieder zu Ferrisalz oxydiert werden; der Rest des Stromeffektes löst gleichzeitig x Äquivalente von dem Metall, das als Salz in Lösung geht.

Theoretisch sollen also der Reduktionseffekt und die in Lösung gegangene Metallmenge einander stets äquivalent sein. Das dürfte auch der Fall sein; genau kann man es hier nicht experimentell ermitteln, weil ja, wie wir gesehen haben, schon bei den rein chemi-

schen Versuchen eine kleine Differenz zwischen diesen beiden Werten vorhanden ist.

Die Wirkung eines reinen Wechselstromes muss also hier wie immer als eine gleichzeitige Oxydation und Reduktion angesehen werden.

Zusammenfassung.

1. Die Auflösung von Metallen in Eisenalaunlösung verläuft nach der Theorie von Nernst, die Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen nach dem Gesetz einer monomolekularen Reaktion.

2. Abgesehen von *Zn* sind die Reaktionskonstanten für die benutzen Metalle (*Cu*, *Cd*, *Sn*, *Fe*) trotz ihrer grossen elektrochemischen Verschiedenheiten leidlich gleich. Noch greifbarer wird diese Übereinstimmung, wenn die in denselben Zeiten erhaltenen Effekte, in Äquivalenten gerechnet, miteinander verglichen werden: die Effekte sind einander immer gleich. Wenn die Reaktionsgeschwindigkeit im heterogenen System im Verhältnis der Diffusion genügend schnell verläuft, dürfte dieses Resultat generelle Gültigkeit haben.

3. Das Produkt aus der Viskosität und der Reaktionskonstanten ist (von *Zn* abgesehen) konstant.

4. Bei der Wechselstromelektrolyse ist in dem untersuchten Intervall der Einfluss der Periodenzahl sehr klein.

5. Die Gegenwart des Wechselstroms führt keine prinzipielle Änderung des Reaktionsverlaufes herbei, nur eine kleine Vergrösserung der Gesamtausbeute.

Drontheim, Physik.-chem. Laboratorium d. Techn. Hochschule.

Bemerkungen bei der Korrektur.

Weitere Versuche im hiesigen Laboratorium haben unsere obige Annahme bestätigt, dass der Effekt der Wechselstromelektrolyse hauptsächlich als ein Diffusionsvorgang aufzufassen ist.

Betreffs der Reduktion von Eisenalaun mit Metallen haben auch spätere Versuche, die unter ganz besonderen Vorsichtsmassregeln ausgeführt wurden, bestätigt, dass der Effekt von der Natur der Metalle ganz unabhängig ist und dass die Übereinstimmung sehr weit getrieben werden kann. Wir haben also hier eine ähnliche Erscheinung, wie bei der Auflösung von Metallen in Jod-Jodkalium-Lösung[1]).

[1]) van Name und Edgar, Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 97 (1910).

Über die Zersetzung der salpetrigen Säure.

Von

Alfons Klemenc und Friedrich Pollak.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 30. 1. 22.)

Lässt man die salpetrige Säure in einem geschlossenen Kolben sich zersetzen, so führt die Reaktion

$$3\,HNO_2 \rightleftarrows HNO_3 + 2\,NO + H_2O$$

sehr bald zu einem Gleichgewicht, oder wird wenigstens in ihrem regelmässigen Verlauf gestört. Die jeweilige Geschwindigkeit der Reaktion ist dann beeinflusst von der Häufigkeit des Öffnens und Schliessens des Kolbens, in welchem sich die salpetrige Säure befindet; besonders wird natürlich eine Übersättigung der Lösung an Stickoxyd den Versuch weitgehend beeinflussen können. Es kann daher die Messung der Zersetzungsgeschwindigkeit der salpetrigen Säure im geschlossenen Kolben oder auch in einem offenen Gefäss kein richtiges Bild über die die Zersetzung bestimmenden Faktoren geben. Messungen dieser Art liegen vor von Montemartini[1]), Ssaposhnikoff[2]) und P. Ray, M. Dey und J. Ghosh[3]). Wie die Gleichung zeigt, bilden sich bei der Zersetzung von 3 Molekeln salpetriger Säure 2 Molekeln NO, die den gleichen Verbrauch an Permanganat, mit welchem der Fortgang der Reaktion gemessen wurde, haben; nur das Entweichen des NO-Gases aus der Lösung bestimmt die Abnahme des Permanganattiters der Lösung.

---

[1]) Atti accad. dei Lincei (Roma) (4) **6**, 263 (1890).
[2]) J. russ. phys. Ges. **32**, 375 (1900); C.-B. 1900 II 708.
[3]) Journ. Chem. Soc. **111** u. **112**, 413 (1917).

Wie genannte Autoren festgestellt haben, lässt sich die Zersetzungsgeschwindigkeit der salpetrigen Säure nach einer Gleichung für eine monomolekulare Reaktion ziemlich gut darstellen. Aber ein genaues Eingehen auf diese Zerfallsreaktion zeigte uns, dass die Verhältnisse nicht so einfach und die bisherigen Ergebnisse einer Revision bedürftig sind.

Wie die Gleichung erkennen lässt, hängt die Geschwindigkeit der Zersetzung vom *NO*-Druck ab, unter welchem sie vor sich geht. Dieser Einfluss ist ein doppelter, einmal bedingt er die Gegenreaktion und zweitens übt er einen direkten Masseneinfluss auf die *NO*-Tension der undissoziierten salpetrischen Säure aus. Den *NO*-Einfluss auf die Zersetzungsgeschwindigkeit kann die folgende Zusammenstellung illustrieren.

Die Konstanten K_1 sind nach der Gleichung für eine monomolekulare Reaktion, proportional der Gesamtkonzentration der salpetrigen Säure gerechnet. Tabelle 1 enthält die Werte, wenn der durch die Lösung geleitete Stickstoff einige Millimeter *NO*-Drucke enthält. Tabelle 2 enthält die Werte bei gleicher Gasgeschwindigkeit G und reinem Stickstoff. (Bezüglich der Bezeichnungsweise siehe S. 159.)

Tabelle 1.

$T = 35°$ C. Säure 3·626 norm. HNO_3. $KMnO_4 = 0·1611$ norm.

G	t	P	A	K_1
0·06	0	22·8	0·1841	—
	25	17·0	0·1370	0·012
	50	11·6	0·0938	0·013
	76	7·5	0·0801	0·015
	100	4·7	0·0375	0·016

Tabelle 2.

$T = 35°$ C. Säure 3·626 norm. HNO_3. $KMnO_4 = 0·09813$ norm.

G	t	P	A	K_1
0·06	0	32·0	0·1571	—
	59	8·7	0·0425	0·022
	120	2·6	0·0130	0·020
	148	1·48	0·0073	0·020

Der Einfluss ist sehr deutlich.

Es wird also die Zersetzungsgeschwindigkeit der salpetrigen Säure bedingt sein vom *NO*-Drucke (p_{NO}), unter welchem sie sich zersetzt.

Es muss deshalb die Gleichung gelten

$$-\frac{d[HNO_2]}{dt} = \bar{K} \cdot p_{NO},$$

wenn die Gegenreaktion ausgeschaltet ist. Mit dieser Ansatzgleichung ist ausgedrückt, dass wir der salpetrigen Säure einen eigenen *NO*-Druck zuschreiben.

Es wird also

$$p_{NO} = \text{prop. } [HNO_2]_{\text{undiss.}}$$

daher

$$-\frac{d[HNO_2]}{dt} = \text{prop. } \bar{K}\,[HNO_2]_{\text{undiss.}} = K[HNO_2]_{\text{undiss.}} \qquad (1)$$

Die aufgestellte Gleichung 1 enthält, wie nochmals betont werden möge, die Annahme, dass die undissoziierte salpetrige Säure einen eigenen erheblichen *NO*-Druck besitzt. Das Massenwirkungsgesetz allein kann bei Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen, an denen Elektrolyte beteiligt sind, nicht entscheiden, ob die undissozierten Molekel oder die sich daraus bildenden Ionen reagieren. Nachdem jedoch den Ionen NO_2' ein kaum messbarer *NO*-Druck zukommt, der undissozierten salpetrigen Säure aber ein dazu relativ enormer zugeschrieben werden muss, erhält die Gleichung 1 unmittelbar physikalischen Sinn.

Wir erhalten also den Ausdruck, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit der salpetrigen Säure proportional dem undissozierten Anteil derselben sein muss, wenn ihr ein eigener *NO*-Druck zugeschrieben wird. Die Richtigkeit dieses Ergebnisses zu prüfen ist Gegenstand dieser Zeilen.

Es ist offenbar, dass man über diesen Punkt nicht Klarheit gewinnen kann, wenn man die salpetrige Säure in mineralsaurer Lösung untersucht, wie das bisher immer geschehen ist, es war vielmehr nötig, die Zersetzung in essigsaurer Lösung zu verfolgen. Es hat sich weiter als notwendig ergeben, wie das ja aus dem eben Gesagten hervorgeht, die Zersetzung unter bestimmten definierten Verhältnissen, die den Druck des Stickoxydes, der über der Lösung lastet, betreffen, zu untersuchen, da nur so brauchbare Werte erlangt werden können. Aus diesem Grunde wurde durch die Lösung ein Stickstoffgasstrom von bestimmter bekannter Geschwindigkeit geleitet, wodurch der p_{NO}-Druck sich proportional der in jedem Augenblick vorhandenen undissozierten salpetrigen Säure genau einstellt. Dieser Vorgang müsste definitionsgemäss der Gleichung (1) nach eingeschlagen werden, um die Gegenreaktion auszuschalten.

Hat man einen Stoff RG, der sich in der Lösung zersetzt, nach der Gleichung $RG \rightleftarrows R + G$, und G ein in der Flüssigkeit lösliches Gas ist, wobei die Abnahme der Konzentration C_{RG} nur durch das Entweichen des Gases G experimentell bestimmbar wäre, so ist der osmotische Druck des Gases

$$p_G = \dot{K} \frac{C_{RG}}{C_R}$$

und die Gleichung für die Zersetzungsgeschwindigkeit wird nun lauten

$$-\frac{dC_{RG}}{dt} = K_1 C_{RG} = K_1' p_G \cdot C_R. \qquad (2)$$

D. h. sie ist proportional dem in jedem Augenblick vorhandenen Partialdruck p_G.

Das Gas G hat in der Lösung eine bestimmte Löslichkeit

$$L = \frac{p_G}{P_G},$$

wenn P_G der Druck desselben über der Lösung ist. Also

$$-\frac{dC_{RG}}{dt} = K_1' L \cdot P_G \cdot C_R. \qquad (3)$$

D. h. die Substanz RG wird sich also auch proportional dem in jedem Augenblick über der Lösung vorhandenen Partialdruck P_G zersetzen.

Bläst man nun ein chemisch indifferentes Gas über die gut gerührte Lösung oder saugt Gas ab, so wird C_{RG} beständig abnehmen und zwar um so rascher, je rascher z. B. darüber geblasen wird. Es wird aber schliesslich die Geschwindigkeit der Zersetzung durch den langsamsten Vorgang bestimmt, und das ist die Evasion[1]) des Gases G aus der Lösung, dieser physikalische Vorgang ist für Zersetzungen des aufgezeigten Falles massgebend.

Die salpetrige Säure ist eine Verbindung genannter Art, die wir nach der Gleichung $OH - NO \rightleftarrows OH + NO$ zerfallend annehmen[2]). Es ist mithin bei der salpetrigen Säure der geschwindigkeits-

[1]) Bohr, Ann. d. Physik 68, 500 (1899).

[2]) Nach dieser Gleichung wäre das freie ungeladene OH wenigstens für eine kurze Zeit, bzw. in sehr geringem Konzentrationsausmass existenzfähig. Wir können für und gegen seine Existenz heute nicht mehr anführen, als die plausible unmittelbare Zersetzung der salpetrigen Säure. OH verbindet sich sehr rasch mit einem zweiten OH zu $OH \cdot OH$, welches salpetrige Säure in saurer Lösung momentan oxydiert. Solange nicht das Nebeneinander von Stoffen aufgefunden ist, welche durch Gleichgewichtsbedingungen verbunden sind, die eine endliche Konzentration von OH erfordern, solange bleibt unsere Festlegung hypothetisch.

bestimmende Vorgang des Zerfalles in der wässerigen Lösung die Evasion des Stickoxydes aus der Lösung. Nur durch diese lässt sich, wie schon oben erwähnt (S. 150), eine Abnahme der salpetrigen Säure in Lösung feststellen. Es kann mithin die Geschwindigkeitskonstante des wirklichen Zerfalles der salpetrigen Säure in wässeriger Lösung mit Permanganattitration nicht direkt bestimmt werden.

Von grossem Interesse wäre es nun, den Wert des Evasionskoeffizienten ε für Stickoyxd zu kennen, dieser stellt nach Bohr die in der Zeiteinheit pro Flächeneinheit austretende Gasmenge dar. Unsere diesbezüglichen Messungen sind noch nicht so weit gediehen, um hier konkrete Werte angeben zu können. Die Versuche lassen indes unzweifelhaft erkennen, dass das Verhalten des Stickoxydes beim Lösungsvorgang in Wasser oder verdünnter Salpetersäure, z. B. gegenüber dem der Kohlensäure, soweit ersichtlich, keinen qualitativen Unterschied erkennen lässt, so dass man hier fürs erste so rechnen kann, als ob man es bezüglich des Lösungsvorganges mit Kohlensäure zu tun hätte; wir setzen also für Stickoxyd den Wert für ε ein, der von Bohr[1]) für Kohlensäure bestimmt worden ist. Es beträgt ε für eine elektrolythaltige Lösung bei 35° etwa 0·19, d. h. pro Zeiteinheit entweichen pro Flächeneinheit (qcm) bei 35° 0·19 ccm CO_2, wenn die Konzentration an CO_2 in der Lösung Eins ist. In Mol ausgedrückt ist dann $\varepsilon_B = 0{\cdot}0000084$. Dieser Wert dürfte noch um einiges zu klein sein, wie diesbezügliche Messungen von Bohr deutlich erkennen lassen.

Nach dem Dargelegten muss

$$-\frac{d\,C_{HNO_2}}{dt} = \varepsilon\, C_{NO}$$

sein. Nun ist $p_{NO} = \pi\, C_{HNO_2\ \text{undiss.}}$ (π = Proportionalitätsfaktor) oder

$$p_{NO} = C_{NO}\,RT = \pi\, C_{HNO_2\ \text{undiss.}} \qquad (4)$$

$$C_{NO} = \frac{\pi}{RT}\, C_{HNO_2\ \text{undiss.}}$$

also

$$-\frac{d\,C_{HNO_2}}{dt} = \varepsilon\,\frac{\pi}{RT}\, C_{HNO_2\ \text{undiss.}}$$

Die Menge des evadierenden Gases wird der Oberfläche O der Lösung direkt proportional sein, so dass man die letzte Gleichung schreiben muss

$$-\frac{d\,C_{HNO_2}}{dt} = \varepsilon\,\frac{O\pi}{RT}\, C_{(HNO_2)\ \text{undiss.}} \qquad (5)$$

[1]) Loc. cit.

Wir fanden bei 35° für die Konstante der Zersetzungsgeschwindigkeit der salpetrigen Säure im geschlossenen Kolben, in Übereinstimmung mit den Messungen der Seite 150 genannten Autoren, den Wert etwa 0·0005. Die Oberfläche O betrug im Durchschnitt 30 qcm². Es ist dann

$$\frac{\varepsilon \pi}{RT} = 0{\cdot}000016.$$

Nach Gleichung (4) muss jedoch $\pi \lessgtr RT$ sein, wenn bei normalem Druck in wässeriger Lösung der Vorgang beobachtet wird. Wir finden nun

$$\varepsilon = 0{\cdot}000016 \frac{RT}{\pi},$$

während nach Bohr $\varepsilon_B = 0{\cdot}0000084$ ist. Es folgt also, dass der Wert $\frac{RT}{\pi}$ von Eins nicht sehr verschieden sein kann, so dass also in wässeriger Lösung die Konzentration des freien Stickoxydes gleich der der undissozierten salpetrigen Säure zu setzen sein wird.

Nach der Gleichung (5) muss also $K = \varepsilon \frac{O\pi}{RT}$ sein.

Leitet man Stickstoff durch die Lösung, in welcher sich die salpetrige Säure zersetzt, so wird man den nun eintretenden Verhältnissen am besten gerecht, wenn man dies gleichbedeutend einer Oberflächenvergrösserung setzt mit dem besonderen nebenher verbundenen Vorteil, dass die eventuell Einfluss ausübende Gegenreaktion noch weiter zurückgedrängt erscheint. Nach Gleichung (5) muss also die Zersetzungsgeschwindigkeit mit steigender Gasgeschwindigkeit zunehmen, wie es der Fall ist.

Wir dachten durch diesen Vorgang, bei einer Steigerung der Gasgeschwindigkeit, vielleicht doch einen Punkt zu erreichen, wo sich eine Nachbildung des NO, an der Unabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Gasgeschwindigkeit, bemerkbar machen würde. Denn es ist auf diesem indirekten Wege möglich, durch Vergrösserung der Gasgeschwindigkeit eine so stark entwickelte Oberfläche zu erlangen, dass daraus mehr NO in der Zeiteinheit zu evadieren vermag, als von der undissozierten salpetrigen Säure nachgeliefert wird.

Die Messungen ergeben, dass innerhalb derselben Gasgeschwindigkeit die Konstanten der Zersetzungsgeschwindigkeit der salpetrigen Säure in wässeriger Lösung gleichbleiben. Sie nehmen mit steigender Gasgeschwindigkeit zu, ohne dass ein Grenzwert bei 4 Liter/Minute zu

erreichen war. Viel grössere Geschwindigkeiten anzuwenden verbietet sich, da die sekundären Einflüsse dann kaum noch zu übersehen sind.

Für verschiedene Gasgeschwindigkeiten und Temperaturen sind folgende Konstanten gefunden worden:

I.	0°	v	0·3	—	—	4	Liter/Minute
		10^3K	4	—	—	14	„
II.	15°	v	0·3	1·6	2·7	4	„
		10^3K	12	21	26	30	„
III.	30°	v	0·3	—	—	4	„
		10^3K	20	—	—	57	„

Eine weitere Steigerung der Gasgeschwindigkeit würde die Konstante sicher noch weiter erhöhen.

Es zwingen uns also die Beobachtungen zu dem Schluss, dass die salpetrige Säure $HO-NO$ spontan zerfällt; nicht erst das Zusammentreffen zweier Molekeln braucht die Ursache des Zerfalles der salpetrigen Säure zu sein, sondern jede einzelne Molekel zerfällt in Hydroxyd und Stickoxyd.

Aber auch gesetzt der Fall, die Reaktion liesse sich wegen der grossen Eigengeschwindigkeit mit den angewendeten Gasgeschwindigkeiten nicht „fühlen", so belehrt uns ein Vergleich mit einer Reaktion von ähnlichem Typus, dass die salpetrige Säure als einzelne Molekel zerfallen muss. Bei der sauren Verseifung des Methylacetats muss man annehmen, dass nur bei günstigem Zusammentreffen von Methylacetat und Wasserstoffion Verseifung möglich ist. Rechnet man dafür die Konstanten nach den Beobachtungen von van 't Hoff[1]), so wie es hier gemacht wird, aus, so findet man, dass in ungefähr gleichem Konzentrationsbereich bei derselben Temperatur die Konstanten der salpetrigen Säure drei Zehnerpotenzen grösser sind als die beim Methylacetat; bei steigender Gasgeschwindigkeit wird der Unterschied noch grösser.

Man kommt also auch hier zu demselben Ergebnis: Die salpetrige Säure zerfällt in ihre beiden Bausteine HO und NO, die Affinität ihrer Bindung muss sehr gering sein. Dass in wässriger Lösung die salpetrige Säure doch immerhin eine gewisse Stabilität besitzt, kann seine Ursache nur in der Wechselwirkung der Molekeln des Lösungsmittels mit ihr seinen Grund haben.

Um die Gleichung (1) nun zu prüfen, war es notwendig, die besonderen Verhältnisse zu berücksichtigen, welche bei der Ausführung

[1]) J. pr. Ch. **28**, 449 (1883).

der Versuche in Anwendung gekommen sind. Die salpetrige Säure wurde durch Ansauern einer Natriumnitritlösung erhalten und zwar wurde in den weitaus zahlreichsten Fällen Essigsäure aus oben genanntem Grunde verwendet. Damit aber erfolgt die Zersetzung der salpetrigen Säure unter einem ausgreifenden Nebeneinander von Dissoziationsgleichgewichten, die jeden Augenblick, entsprechend dem Fortgang der Reaktion, die Konzentration ändern.

Man hat nachstehende Molekelarten zu berücksichtigen:

HNO_2	NO_2'	H'	Na'	CH_3COO'	$C_2H_4O_2$	NO_3'
a	b	c	d	e	f	g

ferner noch undissozierte Molekeln, $NaNO_2$, $NaAc$, $NaNO_3$ und HNO_3. Da wir nur stark verdünnte Lösungen untersucht haben, kann man die Konzentration der genannten 4 Molekelarten Null setzen.

Zur Kenntnis der momentanen Konzentrationen der Molekelarten hat man die 7 unabhängigen Gleichungen aufzustellen:

$$\frac{bc}{a} = k_1,$$

$$\frac{ce}{f} = k_2,$$

$$a + b = A - x,$$

$$e + f = B,$$

$$g = \frac{x}{3},$$

$$a + c + f = B - \frac{2}{3}x,$$

$$d = A,$$

k_1 = Dissoziationskonstante der salpetrigen Säure ($5 \cdot 10^{-4}$ bei 15°, $6 \cdot 10^{-4}$ bei 30°, $3 \cdot 10^{-4}$ bei 0°),

k_2 = Dissoziationskonstante der Essigsäure ($1{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$ bei 15°, $1{\cdot}75 \cdot 10^{-5}$ bei 0°, $1{\cdot}85 \cdot 10^{-5}$ bei 30°),

$A - x$ = die mit Permanganat titrierte salpetrige Säure, Mol/Liter,

B = zugesetzte Essigsäure, Mol/Liter.

Für c erhält man zwei Gleichungen, die durch Probieren aufgelöst werden können:

$$c = \frac{k_1(A - x - b)}{b},$$

$$c = -\frac{1}{2}(A + k_2 - \frac{x}{3} - b) + \frac{1}{2}\sqrt{(A + k_2 - \frac{x}{3} - b)^2 - 4k_2(A - B - \frac{x}{3} - b)}.$$

Eine allgemeine Integration der Gleichung (1) ist also nicht durchführbar und es wurde ihre Lösung nach Differenzen und Mittelwerten ausgeführt (c' = allgemeine Konzentration, c'_m = Mittelwert):

$$K = -\frac{\Delta c'}{\Delta t\, c'_m}.$$

Es wurde für je zwei unmittelbar aufeinanderfolgende Messungen die Konstante berechnet („Schritt"). Durch diese Rechenmethode ist ein Weg eingeschlagen, der sehr empfindlich auf Versuchsfehler reagiert.

Die letzte Gleichung gilt nur, wenn das Volumen konstant ist, in dem die Reaktion abläuft. In dem untersuchten System ist dies nicht der Fall gewesen, da mit dem die Lösung durchperlenden trockenem Stickstoffgas auch Wasser weggeführt wird. Man darf dann nicht mit Konzentrationsabnahme, sondern mit Massenabnahme rechnen[1]).

$$-\frac{1}{V}\frac{dm}{dt} = k\frac{m}{V}.$$

Da wir mit Differenzen und Mittelwerten rechnen, folgt in unserem Fall

$$\frac{1}{\overline{V}}\frac{\Delta m}{\Delta t} = K\frac{\overline{m}}{\overline{V}} = K\bar{a}, \tag{6}$$

worin also Δm die Massenabnahme der salpetrigen Säure unabhängig vom Volumen, $\bar{a}$ den Mittelwert der Konzentration der undissozierten salpetrigen Säure und $\overline{V}$ den Mittelwert des Volumens bedeutet; alles zwischen zwei unmittelbar aufeinanderfolgenden Messungen. Aus der Gleichung (6) fällt, wenn auch nicht formal, das Volumen heraus, wie es bei einer monomolekularen Reaktion sein muss, es bedingt dies unsere Rechenweise, weil der rechten Seite ein Ionengleichgewicht zugrunde liegt, das selbst eine Volumfunktion ist.

Die zu bestimmende Konstante für die Zersetzungsgeschwindigkeit der salpetrigen Säure in wässriger Lösung lautet demnach endlich:

$$K = \frac{\Delta m}{\Delta t\, \overline{V}\, \bar{a}} \tag{7}$$

Diese Gleichung hat sich auch tatsächlich bestätigt.

---

[1]) Wegscheider, Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 577 (1900).

Experimentelles.

Die zu untersuchende Lösung der salpetrigen Säure befand sich entweder in einem Messkolben oder in den weitaus zahlreicheren Fällen in einem Erlenmeyerkolben (Boden etwa 4 cm Halbmesser). Die Kolben befanden sich in einem Thermostaten von konstanter Temperatur, oder wurden für Null Grad in Eis gestellt. Durch die offenen Kolben ragte in die Lösung ein Einleitungsrohr, durch welches ein trockener Stickstoffgasstrom, entnommen einem Stahlzylinder, geleitet wurde. Von Zeit zu Zeit wurde mit einer geeichten Pipette (10 ccm[3]) eine Probe gezogen und titriert. Der Zeitpunkt, wenn die Hälfte des Pipetteninhaltes ausgeflossen war, wurde als Beginn bzw. Ende der Reaktionsdauer gerechnet.

Die Messung der Gasgeschwindigkeit geschah mit Hilfe selbst geeichter Strömungsmanometer nach Just und Kauko[1]). Mittels eines Rossignolventils liess sich der Gasstrom während der Dauer des Versuches sehr konstant auf der gewählten Geschwindigkeit halten.

Verwendet wurde eine Natriumnitritlösung, die mit Essigsäure bzw. Salpetersäure oder Schwefelsäure angesauert war. Die Lösungen wurden knapp vor Beginn der Messung zusammengegossen und die erste Messung etwa zwei Minuten nachher ausgeführt.

Die Lösungen waren jede einzeln vorher auf die Temperatur, bei der die Zersetzung gemessen wurde, erwärmt.

Titration der salpetrigen Säure. Diese wurde mit Kaliumpermanganat im geschlossenen Kolben ausgeführt. Wir halten diese Methode der Bestimmung der salpetrigen Säure, besonders bei etwas grösseren Konzentrationen, als einzig richtig. Die diesbezügliche Notiz erscheint fast gleichzeitig in der Zeitschr. f. analyt. Chemie.

Wegen Raumersparnis können hier nicht die zahlreichen Messungen angeführt werden, denn wir haben deren über 200 gemacht. Auch die mit viel Mühe nach S. 157 genau gerechneten Beispiele sind hier nur zum geringeren Teil angeführt. Es wird nur das wichtigste und typische Beobachtungsmaterial mitgeteilt.

Es bedeutet im Folgenden:

$\bar{a}$ = Mittelwert der Konzentration der undissozierten salpetrigen Säure (Mol/Liter),

A, $A - x$ = mit Permanganat titrierte salpetrige Säure (Mol/Liter),

B = Mole/Liter zugesetzter Essigsäure,

t = Zeit in Minuten, immer gerechnet von der ersten Titration an,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 609 (1911).

G = Liter/Minute durchgeleiteter Stickstoff,
P = verbrauchte Kubikzentimeter Permanganat für 10 ccm³ Lösung,
V = mittleres Lösungsvolumen in Kubikzentimeter,
K_1, K_2, K_3 = Konstanten gerechnet nach der integrierten Sprungformel der Reihe nach für eine mono-, bi-, trimolekulare Reaktion, ohne Volumkorrrektur,
K = Konstante gerechnet nach Gleichung (7),
S = Normalität der genannten Mineralsäure in der Lösung der salpetrigen Säure zur Zeit $t = 0$.

I. Versuche in essigsaurer Lösung.

Versuch Nr. 12.

$B = 0.0515$. $G = 2.7$. 15° C.

t	$A-x$	NO_2	H	HNO_2	K_1	K_2	K_3
0	0.0560	0.0475	0.000090	0.0085	—	—	—
30	0.0513	0.0446	0.000075	0.0067	0.0029	0.054	1.02
60	0.0475	0.0421	0.000065	0.0054	0.0028	0.053	1.04
90	0.0452	0.0404	0.000059	0.0048	0.0024	0.047	0.95
122	0.0429	0.0387	0.000054	0.0042	0.0022	0.045	0.92

Versuch Nr. 16.

$B = 0.1133$. $G = 2.7$. 15° C.

t	$A-x$	NO_2	H	HNO_2	K_1	K_2	K_3
0	0.1113	0.0934	0.000096	0.00179	—	—	—
30	0.0998	0.0863	0.000078	0.00135	0.0036	0.034	0.33
60	0.0925	0.0814	0.000068	0.00111	0.0031	0.031	0.30
92	0.0864	0.0771	0.000060	0.00093	0.0027	0.028	0.29
120	0.0806	0.0728	0.000054	0.00078	0.0027	0.028	0.30
150	0.0780	0.0708	0.000051	0.00072	0.0024	0.026	0.28

Versuch Nr. 17.

$B = 0.2266$. $G = 2.7$. 15° C.

t	$A-x$	NO_2	H	HNO_2	K_1	K_2	K_3
0	0.2209	0.1853	0.000096	0.00356	—	—	—
30	0.1960	0.1698	0.000077	0.00262	0.0040	0.019	0.092
60	0.1791	0.1583	0.000066	0.00208	0.0035	0.017	0.089
91	0.1662	0.1490	0.000058	0.00172	0.0031	0.016	0.086
120	0.1555	0.1409	0.000052	0.00146	0.0029	0.016	0.086
149	0.1467	0.1340	0.000047	0.00127	0.0027	0.015	0.087

Versuch Nr. 11.

$B = 0.4120$. $G = 2.7$. 15° C.

t	$A-x$	NO_2'	H'	HNO_2	K_1	K_2	K_3
0	0.1111	0.0785	0.000208	0.0326	—	—	—
31	0.0855	0.0637	0.000171	0.0218	0.0085	0.087	0.89
61	0.0706	0.0541	0.000152	0.0165	0.0074	0.085	0.98
91	0.0575	0.0452	0.000136	0.0123	0.0072	0.092	1.21
122	0.0476	0.0381	0.000125	0.0095	0.0070	0.098	1.48

Versuch Nr. 22.

$B = 0.4005$. $G = 1.6$. 15° C.

t	$A-x$	NO_2'	H'	HNO_2	K_1	K_2	K_3
0	0.0577	0.0358	0.000306	0.0219	—	—	—
29	0.0457	0.0294	0.000276	0.0163	0.0080	0.16	3.1
60	0.0361	0.0240	0.000252	0.0121	0.0078	0.17	3.9
90	0.0297	0.0202	0.000235	0.0095	0.0073	0.18	4.6
119	0.0245	0.0169	0.000224	0.0076	0.0072	0.20	5.8

Versuch Nr. 21.

$B = 0.4005$. $G = 4.0$. 15° C.

t	$A-x$	NO_2'	H'	HNO_2	K_1	K_2	K_3
0	0.0589	0.0367	0.000302	0.0222	—	—	—
29	0.0397	0.0263	0.000255	0.0134	0.013	0.28	5.9
60	0.0285	0.0196	0.000227	0.0089	0.012	0.30	7.8
90	0.0210	0.0148	0.000209	0.0062	0.012	0.34	11.0
119	0.0156	0.0112	0.000196	0.0044	0.011	0.38	16.1

Man sieht, dass Konstanz in keinem der drei möglichen Fälle vorliegt, wohl aber ist ein deutlicher Einfluss der Wasserstoffionen auf die Grösse der Geschwindigkeitskonstante zu merken. In Fig. 1 ist die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Wasserstoffionenkonzentration graphisch dargestellt.

Wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt worden ist, wird die Geschwindigkeitskonstante K durch die Gleichung

$$K = \frac{1}{V} \frac{\Delta m}{\Delta t \bar{a}}$$

eindeutig dargestellt. Die mitunter nicht unerheblichen Schwankungen der Werte in demselben Versuch sind auf die gegenüber Beobachtungs-

fehlern sehr empfindliche Rechenmethode zurückzuführen. Die Schwankungen von Versuch zu Versuch bei gleicher Temperatur und gleichem G sind auf die Empfindlichkeit des Strömungsmanometers auf Temperaturänderung zurückzuführen, die wir nicht berücksichtigt haben.

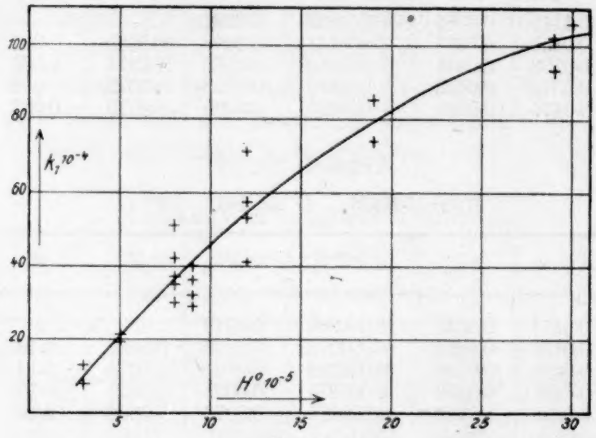


Fig. 1.

Versuch Nr. 25.

15° C. $G = 0.3$. Nitrit = 0.2260. Essigsäure = 0.0501.

Δm	Δt	$\bar{A} - \bar{x}$	$\bar{a}$	$\bar{V}$	K
0.0048	31	0.2238	0.0151	999.22	0.010
0.0040	29	0.2197	0.0134	997.72	0.010
0.0030	30	0.2165	0.0121	996.25	0.008
0.0026	30	0.2140	0.0111	994.75	0.008
					0.009

Versuch Nr. 27.

15° C. $G = 0.3$. Nitrit = 0.1127. Essigsäure = 0.2003. $K = 0.012$.

Versuch Nr. 24.

15° C. $G = 0.3$. Nitrit = 0.0572. Essigsäure = 0.4005. $K = 0.014$.

Versuch Nr. 28.

15° C. $G = 1.6$. Nitrit = 0.2251. Essigsäure = 0.0501. $K = 0.017$.

Versuch Nr. 33.

15° C. $G = 1.6$. Nitrit = 0.1131. Essigsäure = 0.2003. $K = 0.022$.

Versuch Nr. 23.

15° C. $G = 1.6$. Nitrit = 0.0617. Essigsäure = 0.4005. $K = 0.023$.

Versuch Nr. 29.

15° C. $G = 2.7$. Nitrit = 0.2256. Essigsäure = 0.0501. $K = 0.021$.

Versuch Nr. 4.

15° C. $G = 2.7$. Nitrit = 0.1106. Essigsäure = 0.2060. $K = 0.030$.

Versuch Nr. 20.

15° C. $G = 2.7$. Nitrit = 0.0586. Essigsäure = 0.4120. $K = 0.028$.

Versuch Nr. 26.

15° C. $G = 4.0$. Nitrit = 0.2257. Essigsäure = 0.0501. $K = 0.023$.

Versuch Nr. 30.

15° C. $G = 4.0$. Nitrit = 0.1129. Essigsäure = 0.2003. $K = 0.031$.

Versuch Nr. 21.

15° C. $G = 4.0$. Nitrit = 0.0589. Essigsäure = 0.4005. $K = 0.037$.

Versuch Nr. 34.

30° C. $G = 0.3$. Nitrit = 0.2258. Essigsäure = 0.0501.

Δm	Δt	$\bar{A} - \bar{x}$	$\bar{a}$	$\bar{V}$	K
0.0050	29	0.2236	0.0140	998.55	0.012
0.0060	31	0.2188	0.0120	995.55	0.016
0.0039	30	0.2145	0.0104	992.50	0.013
0.0039	30	0.2112	0.0092	989.50	0.014
0.0027	31	0.2085	0.0082	986.45	0.011
					0.013

Versuch Nr. 37.

30° C. $G = 0.3$. Nitrit = 0.0578. Essigsäure = 0.4015. $K = 0.078$.

Versuch Nr. 36.

30° C. $G = 4.0$. Nitrit = 0.2258. Essigsäure = 0.0501. $K = 0.049$.

Versuch Nr. 35.

30° C. $G = 4.0$. Nitrit = 0.0568. Essigsäure = 0.4005. $K = 0.065$.

Versuch Nr. 40.

0° C. $G = 0.3$. Nitrit = 0.2265. Essigsäure = 0.0502.

Δm	Δt	$\bar{A} - \bar{x}$	$\bar{a}$	$\bar{V}$	K
(0.0006)	30	(0.2262)	(0.0192)	1000.00	(0.001)
0.0034	49	0.2242	0.0183	1000.00	0.004
0.0023	44	0.2214	0.0172	1000.00	0.003
0.0032	60	0.2186	0.0160	1000.00	0.003
					0.003

Versuch Nr. 39.

0° C. $G = 0.3$. Nitrit = 0.0584. Essigsäure = 0.4015. $K = 0.005$.

Versuch Nr. 41.

0° C. $G = 4.0$. Nitrit = 0.2271. Essigsäure = 0.0502. $K = 0.011$.

Versuch Nr. 38.

0° C. $G = 4.0$. Nitrit = 0.0577. Essigsäure = 0.4015. $K = 0.017$.

Überblickt man die vergleichbaren Versuche, so sieht man, wie schon erwähnt, ein merkwürdiges Schwanken der Konstanten, vielleicht auch einen kleinen Gang; an Hand des zahlreichen Beobachtungsmaterials jedoch ist es nicht möglich gewesen, einen bestimmten Einfluss herauszubekommen. Dass sich sekundäre Einflüsse geltend machen müssen, folgt schon daraus, dass die Löslichkeit eines Gases von dem in der Flüssigkeit bereits gelösten Stoffen abhängt[1]). Die Elektrolytkonzentration schwankte in den Versuchen und zwischen den einzelnen Versuchen nicht unerheblich[2]).

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktion. Um den Temperaturquotient der Reaktion zu bestimmen, ist es nötig, die Konstanten bei ungefähr gleicher Wasserstoffionenkonzentration und gleicher Gasgeschwindigkeit vorerst miteinander zu vergleichen. Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung vergleichbarer Werte.

G	Ionengattung	0° Konz.	0° $10^3 K$	15° Konz.	15° $10^3 K$	30° Konz.	30° $10^3 K$
4.0 l/Min.	$H^\cdot$	$26 \cdot 10^{-6}$	11	$33 \cdot 10^{-6}$	23	$33 \cdot 10^{-6}$	49
	HNO_2	$177 \cdot 10^{-4}$		$139 \cdot 10^{-4}$		$117 \cdot 10^{-4}$	
	$H^\cdot$	$241 \cdot 10^{-6}$	17	$276 \cdot 10^{-6}$	37	$293 \cdot 10^{-6}$	65
	HNO_2	$231 \cdot 10^{-4}$		$176 \cdot 10^{-4}$		$143 \cdot 10^{-4}$	
0.3 l/Min.	$H^\cdot$	$28 \cdot 10^{-6}$	3	$36 \cdot 10^{-6}$	9	$40 \cdot 10^{-6}$	13
	HNO_2	$192 \cdot 10^{-4}$		$151 \cdot 10^{-4}$		$140 \cdot 10^{-4}$	
	$H^\cdot$	$244 \cdot 10^{-6}$	5	$297 \cdot 10^{-6}$	14	$312 \cdot 10^{-6}$	28
	HNO_2	$253 \cdot 10^{-4}$		$198 \cdot 10^{-4}$		$174 \cdot 10^{-4}$	

Wir bestimmen nach diesen Messungen den integralen Temperaturquotient[3]) Q_{10} zwischen den angegebenen Temperaturen

[1]) Geffcken, Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 257 (1904).

[2]) Siehe weiter unten.

[3]) Skrabal, Monatsh. f. Chemie **37**, 507 (1916).

$$\ln Q_{10(T_2-T_1)} = \frac{10}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}},$$

wenn K_T die bei den Temperaturen T_1 und T_2 gemessenen Geschwindigkeitskonstanten bedeuten.

Q_{10} ist in derselben Reihenfolge wie in der Tabelle bei den Temperaturen

T	273	288	303	273
Q_{10}	1·62	1·65	1·68	
	1·68	1·47	1·56	
Q_{10}	2·08	1·27	1·63	
	1·98	1·58	1·77	

Eine Abhängigkeit von Q_{10} von der Gasgeschwindigkeit 1 : 13 ist nicht vorhanden, es ist also bei der Zersetzung der salpetrigen Säure der Temperaturquotient der Reaktion von der Gasgeschwindigkeit unabhängig.

Nach dem oben Dargelegten ist der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang der Reaktion die Evasion des NO aus der Lösung. Es muss mithin der Temperaturquotient der Reaktion notwendig mit letztgenanntem Vorgang übereinstimmen.

Stellt man sich in einem abgeschlossenen Raum eine Flüssigkeit vor, über welcher ein in derselben lösliches Gas sich befindet, so wird die Konzentration C des Gases wegen des eintretenden Lösungsvorganges beständig abnehmen. Es wird

$$-\frac{dC}{dt} = iC - \varepsilon c,$$

wenn C die variable Konzentration im Gasraum, c die variable Konzentration des in der Flüssigkeit gelösten Gases, i den Invasions- und ε den Evasionskoeffizient bedeutet. Im Gleichgewicht ist $c = \frac{i}{\varepsilon} C$, d. h., das Gas löst sich proportional der Konzentration im Gasraum auf. Nach dem Henryschen Gesetz ist aber $L = \frac{c}{C}$, es ist also der Löslichkeitskoeffizient $L = \frac{i}{\varepsilon}$ das Verhältnis des Invasionskoeffizienten zum Evasionskoeffizienten.

Die Abhängigkeit der Konstante von der Gasgeschwindigkeit ist durch die Beziehung

$$K = \varphi \cdot G^{2/3}$$

gegeben, da sie von der Grösse der Oberfläche gegen den Gasraum bestimmt wird. Inwieweit diese Gesetzmässigkeit durch die Versuche

bestätigt wird, die sich in der Konstanz des Proportionalitätsfaktors φ ausdrückt, zeigt die folgende Zusammenstellung:

G	$K \cdot 10^3$	φ	Mittelwert
0·3	—	19	
	12	26	
	14	30	
1·6	17	12	
	22	16	14·6
	23	16	
2·7	26	13	
	33	17	14·6
	27	14	
4·0	[23]	—	
	[31]	—	
	37	14	

In dem experimentell am besten messbaren Teil ist die Konstanz voll vorhanden. Bei kleiner Gasgeschwindigkeit drängt sich die eigene, ohne Vermittlung eines durchgeleiteten Gasstromes, Stickoxydevasion messbar hervor, und deshalb die höheren Werte.

Es ergibt sich nun sofort für den Temperaturquotienten des Lösungsvorganges

$$\ln Q_{10(T_2 - T_1)} = \frac{10}{T_2 - T_1} \ln \frac{\alpha_1 T_1 i_{T_2}}{\alpha_2 T_2 i_{T_1}} .$$

α_1 und α_2 sind die bei den Temperaturen T_1 und T_2 gemessenen Bunsenschen Absorptionskoeffizienten für Stickoxyd. Für i_{T_1} und i_{T_2} setzen wir in Ermangelung der Werte für NO die entsprechenden von Bohr für CO_2 gemessenen ein. Man findet so

T	273	288	303	273
Q_{10}		1·34	1·14	1·24

Werte also, die mit den obigen zwar nicht vollständig, aber noch genügend gut übereinstimmen.

Die Abhängigkeit der Konstante von der Gasgeschwindigkeit lässt einen ziemlich linearen Zusammenhang erkennen, wenn Versuche unter vergleichbaren Verhältnissen zusammengestellt werden.

Die Gleichung (5) gibt jedoch eine durch den Nullpunkt gehende Gerade, in welcher die Oberfläche proportional der Gasgeschwindigkeit gesetzt ist. Dass in der Figur die Geraden nicht durch den Anfangspunkt gehen, ist einmal darauf zurückzuführen, dass die Reaktion eine eigene Geschwindigkeit hat, die nicht vom Gasstrom abhängt, also

die freie Diffusion des NO aus der Lösung darstellt; ferner wird die genannte Proportionalität bei kleinen Gasgeschwindigkeiten wahrscheinlich nicht voll bestehen. Das gegebene Bild ist gleich, ob die Lösung mineral- oder essigsauer ist.

II. Versuche in mineralsaurer Lösung.

Die Zersetzung der salpetrigen Säure in mineralsaurer Lösung bietet nach dem Dargelegten ein bedeutend einfacheres kinetisches Bild, denn die salpetrige Säure ist nur in undissoziierter Form vorhanden; auch rechnerisch ist hier die Sache einfacher. Die Geschwindigkeitskonstanten sind daher nach der integrierten Sprungformel gerechnet. Von den Mineralsäuren kommt nur die Schwefelsäure und die Salpetersäure in Frage.

a) Salpetersäure.

1. 15° C. $S = 1{\cdot}185$ norm. $KMnO_4 = 0{\cdot}09802$ norm.

G	t	P	A	K_1
0·56	0	34·7	0·1702	—
	15	19·6	0·0961	0·038
	30	11·4	0·0561	0·037
	45	6·6	0·0322	0·037
	60	3·7	0·0183	0·037

2. 15° C. $G = 0{\cdot}93$. $S = 1{\cdot}185$ norm. $KMnO_4 = 0{\cdot}09802$ norm. $K_1 = 0{\cdot}045$.

3. 15° C. $G = 0{\cdot}56$. $S = 3{\cdot}626$ norm. $KMnO_4 = 0{\cdot}09802$ norm. $K_1 = 0{\cdot}050$.

4. 15° C. $G = 0{\cdot}77$. $S = 3{\cdot}626$ norm. $KMnO_4 = 0{\cdot}09802$ norm. $K_1 = 0{\cdot}080$.

5. 30° C. $S = 3{\cdot}626$ norm. $KMnO_4 = 0{\cdot}09813$ norm.

G	t	P	A	K_1
0·03	0	33·5	0·1642	—
	93	10·8	0·0532	0·012
	120	7·3	0·0361	0·013
	149	4·8	0·0237	0·013

6. 30° C. $G = 0{\cdot}77$. $S = 3{\cdot}626$ norm. $KMnO_4 = 0{\cdot}09813$ norm. $K_1 = 0{\cdot}010$.

In den vorstehenden Versuchen ist wegen der hohen Konzentration der Salpetersäure die elektrolytische Dissoziation der salpetrigen Säure sehr gering und deshalb zu vernachlässigen.

b) Schwefelsäure.

7. 15° C. $G = 0.32$. $S = 0.0944$ norm. $KMnO_4 = 0.09802$ norm. $K = 0.017$.

8. 15° C. $G = 0.77$. $S = 0.0944$ norm. $KMnO_4 = 0.09802$ norm. $K = 0.039$.

9. 15° C. $G = 1.03$. $S = 0.0944$ norm. $KMnO_4 = 0.09802$ norm. $K = 0.044$.

In diesen drei Versuchen ist die Mineralsäure in unzureichender Menge gegen die Äquivalentmenge Nitrit vorhanden. Da nun die salpetrige Säure neben Nitrit vorhanden ist, ist der Masseneinfluss der Nitritionen zu berücksichtigen. Die diesbezüglichen Rechnungen sind unter Zugrundelegung der Ghoshschen[1]) Gleichung für den Leitfähigkeitskoeffizienten starker Elektrolyte und des Aktivitätskoeffizienten nach Bjerrum[2]) ausgeführt worden. K ist wieder nach der Gleichung (7) gerechnet, aber ohne Volumkorrektion, da die Geschwindigkeit der Zersetzung eine sehr grosse ist.

10. 15° C. $G = 0.56$. $S = 0.188$ norm. $KMnO_4 = 0.1042$ norm. $K_1 = 0.025$. $K = 0.025$.

11. 15° C. $G = 0.93$. $S = 0.188$ norm. $KMnO_4 = 0.1042$ norm. $K_1 = 0.033$. $K = 0.032$.

In diesen Versuchen 10. und 11. ist die salpetrige Säure nicht vollständig undissoziiert. Wie oben, wurde auch hier nach den Gleichungen Ghosh-Bjerrums gerechnet; die Konstanten ändern sich sehr wenig.

12. 15° C. $G = 0.56$. $S = 0.472$ norm. $KMnO_4 = 0.09802$ norm. $K_1 = 0.026$.

13. 15° C. $G = 0.93$. $S = 0.472$ norm. $KMnO_4 = 0.09802$ norm. $K_1 = 0.037$.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 211 (1921).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **109**, 275 (1920).

14. 15° C. $G = 0.56$. $S = 0.944$ norm. $KMnO_4 = 0.09802$ norm. $K_1 = 0.033$.

15. 15° C. $G = 0.93$. $S = 0.944$ norm. $KMnO_4 = 0.09802$ norm. $K_1 = 0.045$.

16. 15° C. $G = 4.0$. $S = 0.988$ norm. $KMnO_4 = 0.09802$ norm. $K_1 = 0.10$.

Das auffallende in den vorstehenden Versuchen ist nun, dass die Konstante von der Säurekonzentration abhängt. Man kann dies auf die Parameteränderung hinsichtlich des Mediums, in welchem die Reaktion abläuft, zurückführen, die aber, wie wir schon erkannt haben, nur den Löslichkeitskoeffizienten hier als eigentlichen massgebenden Faktor treffen kann.

Eine Änderung des Löslichkeitskoeffizienten durch die in der Flüssigkeit gelösten Stoffe kann nur eintreten, wenn der Zahlenwert des Invasionskoeffizienten und Evasionskoeffizienten ungleich verändert wird. Aus den Bohrschen Messungen ergibt sich nun eine Abnahme des Evasionskoeffizienten und Invasionskoeffizienten mit Zunahme der Elektrolytkonzentration. (Die Abnahme des ersteren ist kleiner als die des letztgenannten.) Es ergibt sich nun folgerichtig, dass auch die Konstante der Zersetzungsgeschwindigkeit der salpetrigen Säure bei Anwesenheit von Elektrolyten in den Lösungen sich als niedriger erweisen sollte gegenüber solchen, in denen die Elektrolytkonzentration klein ist. Es wird aber gerade das Gegenteil gefunden, denn die Wegführung des Stickoxydes aus der Lösung wird rascher mit steigender Konzentration der Mineralsäure (0·1—3 N).

Wir haben gesehen, dass die salpetrige Säure als eine sich spontan zersetzende Verbindung anzusehen ist, und dass nur der Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel es zu verdanken ist, dass ihr eine gewisse Beständigkeit in der wässerigen Lösung zukommt. Es ist nun die salpetrige Säure Molekel von den Molekeln des Lösungsmittels und den anwesenden anderen Molekelarten und deren Ionen umgeben, also in saurer Lösung auch von Wasserstoffionen. Nimmt nun die Zahl der Wasserstoffionen zu, so umgeben immer mehr davon die Molekel der salpetrigen Säure. Da Masse und das Volumen[1]) eines Wasserstoffions klein sind gegen die anderen umgebenden Molekelarten, so wird durch die auseinander strebenden Bausteine OH und NO der Widerstand um so leichter überwunden, je grösser die Wahrschein-

[1]) Siehe z. B. Born, Zeitschr. f. Physik **1**, 45, 221 (1920).

lichkeit ist, dass das *NO* an ein Wasserstoffion grenzt. An der Phasengrenze Lösung-Gas werden um so mehr *NO*-Molekeln von der salpetrigen Säure in den Gasraum hineinexplodiert, je mehr Wasserstoffionen vorhanden sind, d. h. die salpetrige Säure wird sich rascher zersetzen, wenn die Wasserstoffionenkonzentration zunimmt.

Einfluss von Katalysatoren.

Zum Schluss müssen noch die Versuche erwähnt werden, die einen möglichen Einfluss von Katalysatoren aufdecken sollten, die auf die Zersetzungsgeschwindigkeit der salpetrigen Säure vorliegen konnten. Wir haben mehrfach[1]) den grossen Einfluss, den die salpetrige Säure auf die Oxydationsgeschwindigkeit der Salpetersäure ausübt, kennen gelernt und bei der Oxydation der arsenigen Säure einen sehr empfindlichen Katalysator ($Hg^{\cdot\cdot}$) aufgefunden. Dieser Katalysator jedoch übt auf die Zersetzungsgeschwindigkeit der salpetrigen Säure auch bei Konzentrationen 10^{-2} $Hg^{\cdot\cdot}$ keinen Einfluss aus. Das steht auch im vollen Einklang mit der physikalischen Natur der gemessenen Reaktion, und jede weitere Untersuchung in dieser Richtung ist aussichtslos, so lange die Methode der Untersuchung nicht geändert werden kann.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit der salpetrigen Säure, gemessen an der Abnahme des Permanganattiters, von der Geschwindigkeit abhängt, mit der das Stickoxyd aus der Lösung entweicht; dieser ist der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang.

Es hängt mithin die Zersetzungsgeschwindigkeit vom *NO*-Druck ab, welcher über der Lösung sich befindet.

Es wird die Annahme gemacht, dass der undissoziierten salpetrigen Säure ein erheblicher *NO*-Druck zukommt und so folgt, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit proportional der undissoziierten salpetrigen Säure ist. Diese Gesetzmässigkeit wurde unter den verschiedensten Bedingungen experimentell bestätigt.

Auf Grund der von Bohr gemessenen Invasions- und Evasionskoeffizienten für Kohlensäure wird das angenäherte Ergebnis erhalten, dass in wässeriger Lösung die Konzentration des freien Stickoxydes ungefähr gleich der undissoziierten salpetrigen Säure zu setzen ist.

Leitet man Stickstoff durch die wässerige Lösung der salpetrigen Säure, so wird die Zersetzungsgeschwindigkeit in Übereinstimmung

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **115**, 131 (1920).

mit allen anderen Ergebnissen erhöht; die Konstante steigt mit zunehmender Gasgeschwindigkeit an, letztere konnte bis auf 4 Liter/Minute gesteigert werden.

Die Geschwindigkeit des unmittelbaren Zerfalls der salpetrigen Säure lässt sich nach der angewendeten experimentellen Methode nicht bestimmen, da sie wahrscheinlich unmessbar rasch verlaufen wird.

Die salpetrige Säure ist eine spontan sich zersetzende Verbindung; sie zerfällt in ihre Bausteine *NO* und *OH*, ihre vorübergehende Existenz in wässeriger Lösung ist in der Wechselwirkung zwischen ihr und dem Lösungsmittel zu suchen.

Der Temperaturquotient Q_{10} der Reaktion ist in Übereinstimmung mit den Grössen, welche die Löslichkeit eines Gases definieren.

In mineralsaurer Lösung zeigt sich eine Zunahme der Geschwindigkeitskonstante mit der Säurekonzentration, die wahrscheinlich auch in den Versuchen mit Essigsäure eine Rolle spielen wird, aber durch irgend andere Ursachen sehr verwischt ist. Für dieses Verhalten wird eine Erklärung versucht.

Katalysatoren können die Geschwindigkeit der Zersetzung der salpetrigen Säure wegen der physikalischen Natur des gemessenen Vorganges nicht beeinflussen.

Wien, I. Chemisches Laboratorium der Universität.

Bücherschau.

Mitteilungen aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Eisenforschung zu Düsseldorf, herausgegeben von Fritz Wüst. II. Band. Düsseldorf 1921. Verlag Stahleisen m. b. H. Preis M. 65.—.

1. Der Einfluss verschiedener Legierungsmetalle nebst Kohlenstoff auf einige physikalische Eigenschaften des Eisens von Eduard Maurer und Walter Schmidt.

Untersucht wird die Längenausdehnung von Spezialstählen bei Temperaturen zwischen 450° und 20° und gefunden, dass der Einfluss der einzelnen Bestandteile sich in einfacher Weise addiert, und dass die verhältnismässig grösste Einwirkung bei geringster Konzentration stattfindet. Auch bei der Kugeldruckhärte und der Koerzitivkraft addieren sich die Einwirkungen der einzelnen Bestandteile.

2. Über die Stickstoffbestimmungsmethode in Stahl und Roheisen und über den Stickstoff bei den Hüttenprozessen von Fritz Wüst und Joseph Duhr.

Nach sorgfältiger Ausarbeitung der Analysenmethode wird das Verhalten von Stickstoff zu Eisen und dessen Beimengungen untersucht und gefunden, dass es möglich ist, bei genügend feiner Verteilung reines Eisen durch elementaren Stickstoff zu nitrieren.

Es wurde dann der Einfluss des Stickstoffs beim Puddelverfahren, beim Martinverfahren, beim Elektrostahlverfahren, beim Thomasverfahren untersucht. Beim Puddelverfahren stieg der Stickstoffgehalt gleichmässig mit der Chargendauer an. Beim Siemens-Martinmaterial war der Stickstoffgehalt bei Beginn und Ende der Charge praktisch gleich.

Die Stickstoffkurve ging teilweise durch ein Maximum, teilweise durch ein Minimum, was sowohl in dem wechselnden Verhältnis Schrott zu Roheisen, als auch in dem wechselnden Stickstoffgehalt des ersteren begründet oder durch die oxydierende Wirkung des Walzsinters veranlasst sein dürfte. Die untersuchten Chargen vom Elektrostahlverfahren schlossen sich an die vorhergehenden Martinstahlchargen an. Es wurde allgemein eine Steigerung des Stickstoffgehalts gefunden, der aber durch die Zuschläge, besonders den Koks veranlasst wurde. Beim Thomasverfahren wurde festgestellt, dass die Aufnahme des Stickstoffs unmittelbar aus der durchgeblasenen Luft durch das Eisen erfolgt. Es konnte aber nicht aufgeklärt werden, warum bei dem einen Werk der Stickstoffgehalt viel weniger als bei dem anderen betrug.

3. Über Blaubrüchigkeit und Altern des Eisens von Friedrich Körber und Arthur Dreyer.

Die elastischen Eigenschaften, Fliessgrenze, Festigkeit, Dehnung und Einschnürung dreier Eisensorten wurden nach Reckung zwischen 20° und 400°, nach gleichstarker Reckung bei Raumtemperatur und Anlassen auf 100—400°, nach gleichstarkem Recken bei Raumtemperatur und nachfolgendem Altern infolge verschieden langen Lagerns bei Raumtemperatur untersucht. In bezug auf die Resultate muss auf das Original verwiesen werden.

4. Über die Wärmebehandlung der Spezialstähle im allgemeinen und der Chromstähle im besonderen von Eduard Maurer und Richard Hohage.

Nach kurzer Besprechung der einschlägigen Literatur werden Vergütungsversuche an einer Serie von Chromstählen beschrieben. Die Verfasser kommen zu dem Schluss, dass die bisher unerklärlichen Erscheinungen der Verminderung der Kerbzähigkeit durch langsames Abkühlen nach dem Anlassen und durch Nachglühen nach der normalen Vergütung auf Temperaturen von 500—550° auf eine physikalische Änderung der Sonderkarbide zurückzuführen ist. *V. Falcke.*

Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadroschen Regel und der Thermodynamik. Von Dr. Walther Nernst, o. ö. Professor und Direktor des Instituts für Physikalische Chemie an der Universität Berlin. 8. bis 10. Auflage. 896 Seiten mit 58 Figuren. Stuttgart, F. Enze 1921. Preis M. 141.—.

Die neue Ausgabe des allgemein bekannten Buches weist in einzelnen Gebieten erhebliche Veränderungen gegen die vorige auf. Von solchen erwähnt der Verfasser in dem schon für sich sehr interessanten Vorworte ausdrücklich die Abschnitte: Periodisches System der Elemente, Spektralerscheinungen, Kristallstruktur, Isomorphielehre, Radioaktivität, Photochemie; und es geht schon aus den Titeln hervor, warum gerade an diesen Stellen die Entwicklung des letzten Dezenniums zu wesentlichen Umgestaltungen veranlassen musste. Auch an nicht besonders erwähnten Stellen sind gemäss den neuen Fortschritten einzelne Änderungen erfolgt, die hier nicht aufgezählt werden können. Es finden sich gelegentlich allerdings auch Stellen, an denen man vielleicht Umarbeitungen hätte erwarten dürfen, doch sind zweifellos die Gründe, aus denen dies unterblieben ist, sehr wohl erwogen, und also zu respektieren, wenn sie auch nicht mitgeteilt werden. Denn jeder, der dieses Buch studiert, erkennt sehr bald, dass nicht nur kein Satz, sondern auch kein Wort darin steht, das nicht nach Inhalt und Form genau bedacht wäre. Dies tritt sowohl in den rein sachlichen Darlegungen, wie auch bei der Bekämpfung der Ansichten anderer Forscher zutage.

Besonderes Interesse beansprucht naturgemäss die Stellung des Verfassers zu den wichtigsten neuen Problemen der Wissenschaft, welche für die physikalische Chemie von Bedeutung sind. Es sei hier auf die kurze, unverkennbar nicht voll zustimmende Diskussion der Relativitätslehre verwiesen (S. 43). Von erheblicher Bedeutung ist ferner der besonders in dem Abschnitt über Molargewichte fester Stoffe deutlich ausgesprochene Hinweis auf die enge Beziehung zwischen dem in der Quantentheorie benutzten Begriff der Schwingungszahl und der chemischen Vorstellung von der Vereinigung von Atomen oder Atomgruppen zu Polymeren, die namentlich bei der Wärmekapazität sehr deutlich wird.

Ohne auf weitere Einzelheiten einzugehen, sei nur noch das Urteil über die gegenwärtig Aufsehen erregende Theorie der starken Elektrolyte von Ghosh erwähnt. Es lautet dahin, dass „trotz gewisser Bedenken im einzelnen“ ein Problem, mit dem zahlreiche Forscher während der letzten drei Jahre sich eingehend beschäftigt haben, gelöst zu sein scheine. Dem Referenten scheinen gegen diese Theorie Bedenken nicht nur im einzelnen, sondern auch allgemeiner Art zu bestehen; und wenn ferner die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Versuch „im höchsten Masse befriedigend“ genannt wird, so kann der Berichterstatter auch diesem Urteil nicht beistimmen. Denn einerseits hat Ghosh mehrfach berechnete Zahlen angegeben, die nicht seiner theoretischen Formel entsprechen, und weiterhin weichen auch die von ihm als gefunden zitierten Werte oft stark von den Originalzahlen der Literatur ab.

Über alle solche Einzelheiten hinaus geht aber der Gesamteindruck des Nernstschen Buches. Wir stehen hier vor einer Einheitlichkeit der Auffassung und demgemäss

vor einer Geschlossenheit der Darstellung, wie sie nur bei einer aussergewöhnlichen wissenschaftlichen Persönlichkeit möglich und in der physikalisch-chemischen Buchliteratur sonst wohl nur noch in van 't Hoffs Vorlesungen und Ostwalds grossem Lehrbuch zu finden sind. Allerdings erfordert sein Studium beständig angespannte Aufmerksamkeit auf jedes Wort und jede Formel; wenn aber der Anfänger, statt zu einem der kurzgefassten Lehrbücher zu greifen, die erforderliche, nicht geringe Zeit aufgewendet hat, um es unter eigenem Nachdenken genau durchzuarbeiten, so wird er nicht nur viel Einzelwissen gewonnen, sondern darüber hinaus auch verstanden haben, was theoretische Chemie ist. Er wird begriffen haben, dass sie nicht ein einzelnes Kapitel der gesamten Chemielehre ausmacht, von dem man für Prüfung und Praxis einiges besonders Wichtige kennen muss, sondern das allgemeine Wissensgebiet, welches die gesamte Chemie und den bei weitem grössten Teil der Physik in sich schliesst, die Zusammenhänge scheinbar weit voneinander getrennter Erscheinungen teils aufgefunden hat, teils aufzufinden berufen ist, und Radiologie, Gasentladungen, Kristallstruktur und Quantenoptik ebenso zu seinen Aufgaben zählt, wie die Theorie der chemischen Analyse und die Strukturlehre der chemischen Verbindungen. (Nov. 1921.) *C. D.*

The Chemical effects of Alpha-Particles and Electrons von Samuel C. Lind. 182 Seiten. American Chemical Society monograph series. New York, 1921. The Chemical Catalog Company.

Das vorliegende Buch ist der erste Band einer Serie wissenschaftlicher Monographien, welche die Amerikanische Chemische Gesellschaft herauszugeben gedenkt. Es ist beabsichtigt, hier eine wirklich rein wissenschaftliche amerikanische chemische Literatur zu schaffen, die nicht in erster Linie wirtschaftlichen Interessen dient. Man plant eine wissenschaftliche und eine technologische Reihe, für welche zwei leitende Komitees gebildet wurden. Für die wissenschaftliche Reihe, zu der das zu besprechende Buch gehört, sind die Herren W. A. Noyes, G. N. Lewis, L. B. Mendel, A. A. Noyes und J. Stieglitz verantwortlich. Sie bestimmen die Gebiete, deren zusammenfassende Darstellung wünschenswert erscheint, wählen den erfahrensten Bearbeiter aus und übernehmen die kritische Durchsicht der Manuskripte. Es soll sich also in den Vereinigten Staaten jetzt eine ähnliche wissenschaftliche Literatur entwickeln, wie wir sie in Deutschland schon besitzen. Der große Unterschied besteht aber darin, dass nicht wie bei uns eine einzelne Person oder ein Verlag, sondern eine größere Gemeinschaft, das von der Chemical Society erwählte Komitee, die Verantwortung trägt.

Das Buch von Herrn Lind bedeutet einen sehr erfreulichen Anfang des Unternehmens, indem es unsere bisherigen Kenntnisse über die chemischen Wirkungen der korpuskularen Strahlungen übersichtlich zusammenstellt. Auf diesem Gebiet ist schon viel Arbeit geleistet worden, die aber noch nicht so scharf zusammengefasst werden konnte, wie dies mit den physikalischen Eigenschaften der radioaktiven Stoffe an Hand der Atomzerfall-Hypothese Rutherfords möglich ist. Die chemischen Wirkungen der radioaktiven Stoffe werden daher meistens mehr als nur qualitativ zu beschreibende Einzeltatsachen ziemlich kurz und zerstreut in den Monographien über die Radioaktivität und Elektronik behandelt. Lind stellt mit grossem Geschick die qualitativen und quantitativen chemischen Wirkungen der korpuskularen Strahlen zusammen, die den Chemiker und physikalischen Chemiker besonders interessieren, und er führt den Leser in leichtverständlicher Weise an Hand gut gewählter experimenteller Beispiele bis zu den Atomzertrümmerungen durch α-Teilchen.

Die nahe Verwandtschaft der chemischen Wirkungen der korpuskularen Strahlungen mit der Photochemie betont Lind an vielen Stellen und sagt durchaus zutreffend, dass beide Arten von Strahlungsumformungen gemeinsam zu behandeln sind. Seine Zusammenstellung soll daher den vorhandenen photochemischen Monographien zur erforderlichen Abrundung verhelfen. Dies ist recht gut gelungen und das Kapitel 10 über das Einsteinsche photochemische Äquivalentgesetz füllt in glücklicher Weise eine Lücke aus, die alle photochemischen Lehrbücher leider noch besitzen. Die Diskussion eines analogen „Ionochemischen Äquivalentgesetzes", liefert eine recht interessante Grundlage zur systematischen Behandlung der Vorgänge, denen das Buch gewidmet ist.

Das Spezialgebiet der Monographie befindet sich in einer sehr rapiden Entwicklung. Der Forscher auf diesem Gebiet wird das Buch mit Freude begrüssen, weil es ihm durch den weiten Überblick die Weiterarbeit erleichtert. Dass er sich auf die Zuverlässigkeit der Angaben verlassen kann, dafür bürgt der auch in Deutschland wohlbekannte Verfasser und das Publikationskomitee. *Fr. Weigert.*

Einführung in die Physikalische Chemie von Professor Dr. James Walker. Dritte vermehrte Auflage, nach der achten Auflage des Originals übersetzt und herausgegeben von Professor Dr. H. von Steinwehr. Braunschweig, F. Vieweg u. Sohn, 1921 494 Seiten mit 65 Abbildungen. Preis geh. M. 68.—.

Das Walkersche Buch erscheint hier nach sieben Jahren abermals in deutscher Sprache und zeigt sich wesentlich erweitert. Es gehört zu den besten elementar gehaltenen Lehrbüchern der physikalischen Chemie und kann Anfängern warm empfohlen werden. Der Herausgeber hat auch eigene Zusätze gemacht, von denen kurze Darstellungen des Nernstschen Wärmetheorems und — wohl zum ersten Male in einem Lehrbuche — der Theorie konzentrierter Lösungen von Dolezalek genannt seien. Gewisse allen Lehrbüchern gemeinsame Ansichten, die der Berichterstatter nicht für richtig halten kann, werden zwar auch hier vorgetragen, doch ist lobend hervorzuheben, dass dies mit grosser Vorsicht und so geschieht, dass der Leser sie nicht als feststehend hinnehmen muss, sondern durch die Diskussion veranlasst wird, sich selbst eine Meinung zu bilden. *C. D.*

Einführung in die höhere Mathematik für Naturforscher und Ärzte von J. Salpeter. VII + 385 Seiten. Mit 154 Figuren im Text. Jena, Gustav Fischer 1921. Preis geh. M. 70.—.

Gegenüber der ersten Auflage, die in der Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 501 (1913) eingehend besprochen wurde, weist die vorliegende zweite zwar eine Reihe von Zusätzen auf, im allgemeinen ist aber der Text unverändert geblieben.

In das Kapitel über bestimmte Integrale sind einige Beispiele neu aufgenommen: Das Stefan-Boltzmannsche Gesetz (der Verf. schreibt stets Stephan), die mittlere Lebensdauer radioaktiver Elemente, der Wechselstrommittelwert. Ein Kapitel über die unendlichen Reihen ist neu angefügt. Da der Verf. offenbar ziemlich weit in die mathematische Behandlung naturwissenschaftlicher Probleme einführen will, wäre bei der nächsten Auflage die Einfügung eines kurzen Abschnittes über die Grundbegriffe der Variationsrechnung in Betracht zu ziehen.

Das Buch, dem sichtlich die Erfahrungen zugute gekommen sind, die der Verf. beim Unterrichten von Nichtmathematikern gewonnen hat, wird Anfängern vielleicht in manchen Punkten geringere Schwierigkeiten bieten als andere ähnlichen Inhalts.

Halban.

Energie und Entropie. Eine leicht verständliche Darstellung ihres Wesens und der Grundlagen der Energiewirtschaft von W. Lehmann. 40 Seiten. Berlin, Julius Springer 1921. Preis geh. M. 5.40.

Bei der Einführung in die thermodynamische Behandlung chemischer Probleme wird fast allgemein die Benutzung von Kreisprozessen vorgezogen, die Darstellung auf Grund des Entropiebegriffs gilt als schwieriger. Das ist gewiss auch im grossen und ganzen richtig; die Probleme, mit denen sich die Energiewirtschaft beschäftigt, dagegen eignen sich eher für eine Behandlung auf Grund des Entropiebegriffs. Trotzdem steht eine wirklich für Laien bestimmte Schrift über diesen Gegenstand vor einer schwierigen didaktischen Aufgabe und man nimmt sie deshalb mit einem gewissen Misstrauen in die Hand.

Das vorliegende Heft aber bietet eine angenehme Enttäuschung, der Verf. hat alle Schwierigkeiten mit auffallendem Geschick überwunden, vor allem die einer gemeinverständlichen Veranschaulichung der Entropie. Die Darstellung ist, obwohl sie keinerlei Vorkenntnisse voraussetzt und alle „Mathematik" vermeidet, klar und einwandfrei. Die kleine Schrift ist deshalb nicht nur Laien zu empfehlen, sie könnte z. B. auch jüngeren Studenten der Chemie von Nutzen sein. *Halban.*

Abhandlungen über Atombau aus den Jahren 1913—1916. Autorisierte deutsche Übersetzung mit einem Geleitwort von N. Bohr von Dr. Hugo Stintzing. Braunschweig, F. Vieweg u. Sohn, 1921. 155 Seiten.

Den Inhalt des Buches bilden die zehn Abhandlungen Bohrs, welche ursprünglich in englischer Sprache in Phil. Mag. Band 26, 27, 29, 30 und Nature Band 92, 95 erschienen sind, sowie die bis dahin unveröffentlichte Abhandlung über „Die Anwendung der Quantentheorie auf periodische Systeme". Da eine Besprechung sowohl unnötig, wie im Rahmen einer Bücherrezension untunlich ist, so genügt die Bemerkung, dass die bequeme und gut ausgestattete Zusammenstellung dieser wichtigen Untersuchungen in deutscher Sprache von allen unseren Fachleuten mit Freude begrüsst werden wird. *C. D.*

Berichtigung

zum Beitrag „Röntgenspektroskopische Untersuchungen an organischen Verbindungen. I." Von K. Becker und W. Jancke. Band 99, Seite 242.

Bei Anthracen, Naphthalin, Phthalsäure und Hydrabenzol sind gegenüber älteren krystallographischen Messungen die Achsen a und c vertauscht. Dann müssen die Symbole der Spaltflächen präzisiert werden, worauf uns Herr Geheimrat von Groth freundlichst aufmerksam machte.

Seite 259, Anthracen: 100 (statt 001).
Seite 259, Naphthalin: 100 (statt 001).
Seite 260, Phthalsäure: 100 (statt 001) und 110 (statt (011).
Seite 262, Hydrabenzol: 100 (statt 001).
Seite 264, Weinsäure: $d = 1{\cdot}760$ (statt 1·670).